

**HETEROCYCLEN
MIT PERHALOGENMETHYLMERCAPTO-SUBSTITUENTEN
UND DERIVATE PERFLUORIERTER HARNSTOFFE -
CHEMISCHE UND BIOLOGISCHE STUDIEN**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker

Michael R. C. Gerstenberger
aus Bochum

Bochum 1979

**HETEROCYCLEN
MIT PERHALOGENMETHYLMERCAPTO-SUBSTITUENTEN
UND DERIVATE PERFLUORIRTER HARNSTOFFE -
CHEMISCHE UND BIOLOGISCHE STUDIEN**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker

Michael R. C. Gerstenberger
aus Bochum

Bochum 1979



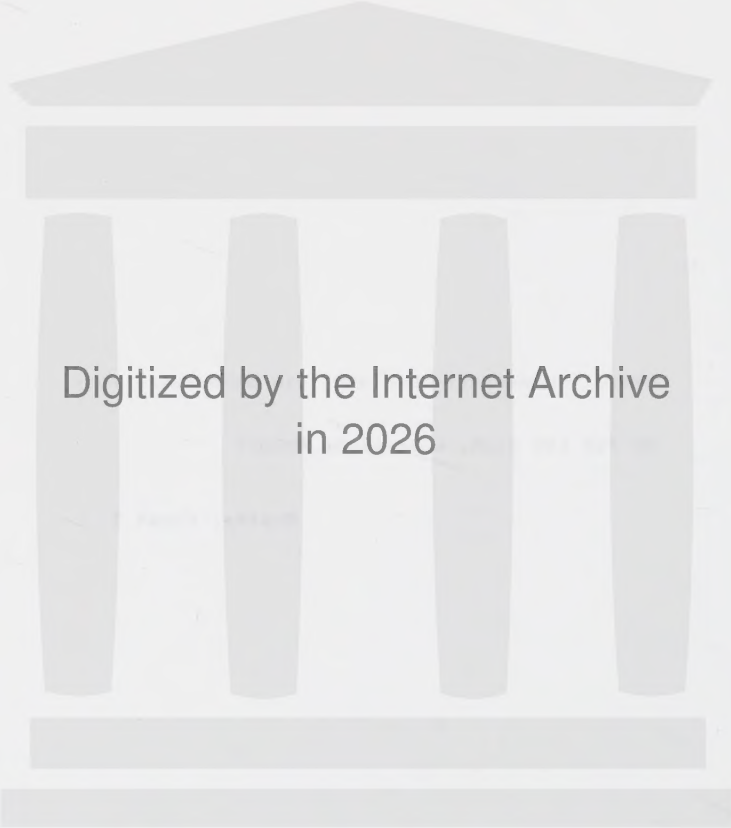
Meinen Eltern

in Dankbarkeit

Welch Schauspiel! aber ach! ein Schauspiel nur!

Wo faß ich dich, unendliche Natur?

Goethe, Faust I



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546403_0002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1976 bis Februar 1979 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II an der Ruhr-Universität Bochum angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas

für Rat und Diskussion sowie für die ständige ideelle und materielle Förderung meiner Arbeit.

Den Herren Dr. Hüppi (Socar AG, Dübendorf, Schweiz) und Dr. Lorch (Hoffmann-La Roche AG, Basel, Schweiz) bin ich für die Durchführung der biologischen Untersuchungen und die Überlassung der Ergebnisse zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. Pauling (Hoffmann-La Roche) danke ich besonders für seine organisatorische Hilfe sowie für fruchtbringende Anregungen.

Herzlichen Dank sage ich den Herren Kalthoff und Mannheim vom Lehrstuhl für Anorganische Chemie II für mannigfache technische Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

<u>Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
<u>Theoretischer Teil</u>	7-118
1. Chemie	7-74
1.1. Pyrrol-Verbindungen	7
1.1.1. N-Funktionalisierung	7
1.1.1.1. Methylierung	7
1.1.1.2. Metallierung	10
1.1.1.3. Salzbildung mit Ammoniak und Aminen	15
1.1.1.4. Sulfenylierung und Selenenylierung	17
1.1.1.5. Halogenierung und Eigenfunktionali- sierung	24
1.1.1.6. Pyrrol-Dimere und -Radikale - Diskussion und Vergleich	38
1.1.2. Chlorierungen und Elektrophil-induzierte Umlagerungen	46
1.2. Selenophen-Verbindungen	59
1.2.1. Darstellung des Heterocyclus	59
1.2.2. Struktur und Theorie der Reaktivität	61
1.2.3. Reaktionen des Selenophens	62
1.2.4. Reaktionen mit CF_3SCl	64
1.3. Sonstige Umsetzungen	65
1.3.1. Oxidation des exocyclischen Schwefels	65
1.3.2. Substitution am Pyridin	66
1.3.3. Sulfenylierung am exocyclischen Amino-	

Stickstoff	68
1.3.4. Harnstoff-Derivate	71
1.3.5. $(\text{CF}_3\text{Se})_4\text{Ge}$	73
2. Pharmakologie	75-99
2.1. Senkung des Plasma-Cholesterins und der Tri- glyceride	75
2.1.1. Lipide, Triglyceride, Cholesterin, Lipopro- teine	75
2.1.2. Hyperlipidämien und deren Therapie	78
2.1.3. Testergebnisse	80
2.2. Anorexigene (appetitzügelnde) Pharmaka	82
2.2.1. Natur und Wirkungsweise bereits bekannter Appetitzugler	82
2.2.2. Testergebnisse	84
2.3. Langzeituntersuchungen	86
Tabellen	88-99
3. Phytomedizin	100-117
3.1. Fungizide	101
3.1.1. Handelsübliche Verbindungen	101
3.1.2. Testergebnisse	101
3.2. Insektizide	105
3.2.1. Handelsübliche Verbindungen	105
3.2.2. Testergebnisse	106
3.3. Herbizide	108
3.3.1. Handelsübliche Verbindungen	108
3.3.2. Testergebnisse	108

3.4. Vorratsschutz	109
Tabellen	111-117
4. Toxikologie	118
Übersicht der dargestellten Verbindungen	119-124
<u>Spektroskopischer Teil</u>	125-221
1. Diskussion der Infrarot-Spektren	125-146
1.1. Zuordnung der Banden der Perfluorhalogen- methylmercapto-Substituenten	126
1.2. Zuordnung der Banden substituierter Pyrrole	127
1.3. Zuordnung der Banden von Harnstoff-Derivaten	133
1.4. Zuordnung von Banden sonstiger Produkte	135
Tabellen	138-146
2. Diskussion der ^{19}F -NMR-Spektren	147-162
2.1. Pyrrol-Derivate	148
2.2. Harnstoff- Derivate	153
2.3. Sonstige Verbindungen	155
Tabellen	158-162
3. Diskussion der ^1H -NMR-Spektren	163-172
3.1. Pyrrol-Derivate	163
3.2. Harnstoff-Derivate	166
3.3. Sonstige Verbindungen	167
Tabellen	170-172
4. Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren	173-191
4.1. Pyrrol-Derivate	175
4.2. Thiophen-Derivate	178
4.3. Selenophen-Derivate	180

4.4. Melamin-Derivate	180
Tabellen	182-191
5. Diskussion der Massenspektren	192-208
5.1. Pyrrol-Derivate	193
5.2. Harnstoff-Derivate	196
5.3. Weitere Heterocyclen-Derivate	197
5.4. Sonstige Verbindungen	198
Tabellen	200-208
6. ESR-Spektren	209
7. Röntgenstrukturanalysen	214
7.1. Quecksilberverbindung <u>4</u>	214
7.2. Bipyrrölyl <u>20</u>	216
Tabellen	218-221
<u>Experimenteller Teil</u>	222-309
1. Analysenmethoden	222
2. Ausgangsverbindungen	223
Skizzen der verwendeten Spezialgeräte	227
3. Beschreibung der Versuche	231-309
3.1 N-Methylierung CF ₃ S-substituierter Pyrrole ...	231
3.2 N-Schwermetall-Derivate CF ₃ S-substituierter Pyrrole	236
3.3. Basenaddukte des „TTP“	244
3.4. N-funktionelle Derivate des „TTP“	249
3.5. Chlorierungen CF ₃ S-substituierter Pyrrole ...	261
3.6. Umlagerungen CF ₃ S-substituierter Pyrrole	271
3.7. Selenophen-Derivate	277

3.8. Weitere Reaktionen an Heterocyclen	280
3.9. Harnstoff-Derivate	293
3.10. Sonstige Verbindungen	307
<u>Zusammenfassung</u>	310
Literatur	317-340

Einleitung und Aufgabenstellung

Perfluorhalogenmethansulfensäurechloride $\text{CCl}_n\text{F}_{3-n}\text{SCl}$ reagieren mit den Fünfring-Heterocyclen Furan¹⁾, Thiophen²⁾ und Pyrrol³⁾ nach Art und Weise von Friedel-Crafts-Umsetzungen zu entsprechenden Substitutionsprodukten. Der bei gegebenem Chlorgehalt der Sulfonylverbindung maximal zu erzielende Substitutionsgrad schwankt von einem Heterocyclus zum anderen und hängt von der Reaktivität und dem aromatischen Charakter des jeweiligen Ringsystems ab¹⁾. Bezüglich der Reihe der verwendeten Sulfensäurechloride werden allgemein mit CF_3SCl (in obiger Formel $n=0$) die höchsten Ausbeuten bei entsprechenden Reaktionen erhalten; mit zunehmendem Ersatz von Fluor durch Chlor sinkt die Reaktivität der S-Cl-Bindung und Nebenreaktionen gewinnen an Bedeutung. Im Falle von Furan wird mit CF_3SCl eine Monosubstitution erreicht; höhere Substitutionsgrade konnten nicht verifiziert werden⁴⁾, da die notwendige Säurekatalyse zur Zerstörung des Edukts durch Polymerisation führt. Am Thiophen²⁾ gelingt es relativ problemlos, zwei CF_3S -Gruppen nacheinander in 2- und 5-Position einzuführen. Weitere Umsetzung im gleichen Sinn liefert jedoch überwiegend Chlorierung des Heterocyclus; der Eintritt

einer dritten CF_3S -Gruppe wird nur in verschwindend geringem Ausmaß beobachtet. Mögliche Mechanismen zur Erklärung des „invertierten Reaktionsverhaltens“ des Sulfensäurechlorids wurden diskutiert¹⁾²⁾.

Totalsubstitution des gesamten an Ringkohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffs gelingt nur beim Pyrrol³⁾. 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrol („TTP“) war - speziell nach Optimierungsarbeiten⁴⁾ - in guten Ausbeuten zugänglich und stellte den vorläufigen Schlußstein in diesen Untersuchungen dar. Weiterführende präparative Arbeiten konnten hiernach prinzipiell in mehreren Richtungen vorangetrieben werden :

a) Versuche, die verbliebenen H-Atome in den Heterocyclen Furan und Thiophen durch CF_3S -Gruppen zu ersetzen, erscheinen lohnenswert. Der ästhetische Reiz derartiger total substituierter Ringe reflektiert lediglich die hohe Symmetrie dieser Systeme, was sich in größerer Stabilität³⁾ (vgl. „TTP“) leichter Überschaubarkeit von Reaktionen und unverfälschten Substituenteneinflüssen niederschlägt. Da die Friedel-Crafts-Reaktion zur Darstellung dieser Verbindungen offenbar nicht die Methode der Wahl ist, sollten andere Wege beschritten werden (z.B. Metallierung des Heterocyclus und anschließende Reaktion mit CF_3SOCl oder nucleophile Substitution von Halogen-

derivaten mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ bzw. AgSCF_3). Entsprechende Experimente am Thiophen⁵⁾⁶⁾ erwiesen sich jedoch bisher als wenig erfolgversprechend.

b) Die Ausdehnung der Untersuchungen auf homologe Heterocyclen (Phosphol⁷⁾, Selenophen⁸⁾, Tellurophen⁹⁾) stellt eine weitere Möglichkeit dar. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Darstellung genügender Mengen der Ausgangsverbindungen und deren wachsende Instabilität Probleme aufwerfen. Bezieht man auch Ringe mit mehreren Heteroatomen (z. B. Imidazole, Triazole, Oxazole, Thiazole) ein, so wird die Zahl der möglichen Derivatisierungen Legion.

c) Ein anderes präparatives Konzept ist die Homologisierung in der Seitenkette des Aromaten; i.e. Ersatz der $\text{CF}_3\text{S}-$ durch eine $\text{CF}_3\text{Se}-$ Funktion. Für derartige Reaktionen stehen mit CF_3SeCl und CF_3SeBr Reagenzien zur Verfügung, die es erlauben, elektrophile aromatische Substitutionen vorzunehmen.

d) Mit der Einführung von vier $\text{CF}_3\text{S}-$ Gruppen muß nicht zwangsläufig der Schlußpunkt in der Pyrrolchemie erreicht sein. Es existieren Hinweise in der Literatur¹⁰⁾, daß parallel zum Einbau elektronegativer Substituenten in den Pyrrol-Kern eine Polarisierung der N-H-Bindung verläuft. Damit rückt die N-Funktionalisierung in die engere Auswahl möglicher Untersuchungen. Niemann³⁾ hatte am unsubstituierten Pyrrol

Über Metallierungen entsprechendes mit CF_3SCl als Elektrophil versucht; stets lief das Reaktionsgeschehen jedoch am α -C-Atom ab. „TTP“ erscheint nun als das Substrat der Wahl: Hohe Nucleophilie am Stickstoff aufgrund einer maximalen Zahl von elektronegativen Substituenten schaffen die idealen Vorbedingungen für einen potentiellen neuen Liganden.

Der andere zu berücksichtigende Aspekt ist der der biochemischen Wirkung der CF_3S -Verbindungen. Die Bedeutung fluorhaltiger Substanzen in der Medizin¹¹⁾¹²⁾ und im Pflanzenschutz¹³⁾ ist mittlerweile etabliert. Aus der Gruppe der diskutierten Heterocyclen zeigten zahlreiche Stoffe entsprechende Aktivitäten, die potentesten Vertreter, das bereits erwähnte tetra-substituierte Pyrrol („TTP“) in der Phytomedizin, 2,5-Bis(chlordifluormethylmercapto)thiophen („S-T“) in der Beeinflussung des tierischen Stoffwechsels. Diese Verbindungen wurden bezüglich ihres Wirkungsspektrums schon in einer anderen Arbeit¹⁾ skizziert. Während entsprechende Testergebnisse zum damaligen Zeitpunkt noch sehr lückenhaft waren, ist mittlerweile ein Stadium erreicht, das eine Zusammenfassung der vorliegenden Screening-Daten gestattet und erstmalig auch qualitative Trendanalysen innerhalb und zwischen den untersuchten Stoffklassen erlaubt. Als hoffnungsvolle neue Strukturelemente hatten sich nach den ersten Tests auch der Melamin-Ring und perfluorierte

Harnstoffe¹⁾ erwiesen.

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit ist damit von zweifacher Art: Präparative und biochemische Zielsetzung sollten unter möglichst starker wechselseitiger Überschneidung vereinbart werden. Ein Schwerpunkt der Untersuchungen wurde deswegen bei der N-Funktionalisierung des „TTP“ gesucht (Alkylierungen, Metallierungen, Sulfenylierungen, Salzbildung).

Wegen der ausgeprägten Aktivitäten des „TTP“ im Pflanzenschutz sind entsprechende Derivate auch in agrobiologischer Hinsicht von Interesse. Ferner sollten Untersuchungen über Kernchlorierungen an partiell sulfenylierten Pyrrolen dazu dienen, das biochemische Wirkungsprinzip abzugrenzen und außerdem mechanistische Aspekte bei den „TTP“-Darstellungsreaktionen zu klären. Als Analogon für Sulfenylierungen wurde unter den homologen Heterocyclen Selenophen ausgewählt. Dies geschah vor allem wegen der relativ guten Zugänglichkeit und problemlosen Handhabbarkeit des Ausgangsprodukts.

Präliminarische Untersuchungen hatten ferner die biologische Bedeutung von Melamin-Derivaten¹⁴⁾ gezeigt. Aus diesem Grunde wurde die Synthese homologer halogenierter Methylmercapto-Derivate dieser Sechsring-Verbindung ins Programm übernommen. Die Brücke von den Fünfring-Heterocyclen konnte dabei ein Abkömmling des 3-Amino-1,2,4-triazols schlagen.

Um schließlich an einem Musterbeispiel die besonderen Eigenschaften, mit denen der CF_3S -Substituent Präparaten im Pflanzenschutz Bedeutung verleiht, zu demonstrieren, sollte der Vertreter einer an sich schon agrochemisch bedeutsamen Stoffklasse, ein Carbamat, durch eine entsprechende Funktion substituiert und die Aktivitäten der neuen Verbindung getestet werden.

Die erwähnten großen Anfangserfolge auf dem Gebiet der stoffwechselaktiven Präparate, die bei den perfluorierten Harnstoffen¹⁾ konstatiert werden konnten, machten eine Darstellung verschiedener funktioneller Derivate auch in diesem Fall interessant.

Eine Synopse bezüglich aller eingegangenen Ergebnisse aus der biologischen Erforschung der Substanzen, sollte schließlich helfen, zumindest qualitative Struktur-Wirkungs-Korrelationen zu etablieren und somit zukünftige Untersuchungen gezielt voranzutreiben.

Theoretischer Teil

1. Chemie

1.1. Pyrrol-Verbindungen

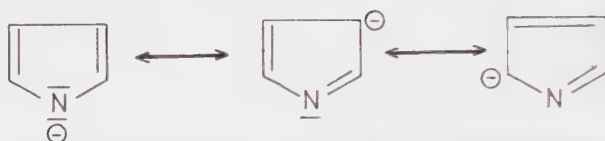
Wie in der Einleitung bereits aufgezeigt, beschäftigen sich die Untersuchungen an CF_3S -substituierten Pyrrolen mit der allgemeinen Funktionalisierung des Ringstickstoffs (besonders im Fall des 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrols „TTP“) sowie mit der Chlorierung der noch freien Kohlenstoffatome und den dabei beobachteten Umlagerungen.

1.1.1. N-Funktionalisierung

1.1.1.1. Methylierung (1, 2, 3)

Alkylierungs- und Acylierungs-Reaktionen des reinen Pyrrols sind in der Literatur beschrieben und werden durch Erhöhung der Nucleophilie am Substitutionsort, z.B. am Stickstoff, eingeleitet. Aus diesem Grunde finden N-Pyrrolyl-Metallverbindungen Verwendung, vor allem „Salze“ des Lithiums¹⁵⁾¹⁶⁾, Natriums¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾, Kaliums¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁸⁾¹⁹⁾, Magnesiums (Grignard-Reagenz)¹⁶⁾²⁰⁾²¹⁾²²⁾²³⁾²⁴⁾²⁵⁾²⁶⁾²⁷⁾ und des Trimethylphenyl-ammonium-Ions¹⁵⁾. Aus den mesomeren Grenzstrukturen, die zur erschöpfenden Beschreibung der ionischen Spezies angegeben werden können, folgt, daß in jedem Fall ein Produktgemisch aus 1-, 2- und 3-substituierten Pyrrolen

isoliert werden sollte:



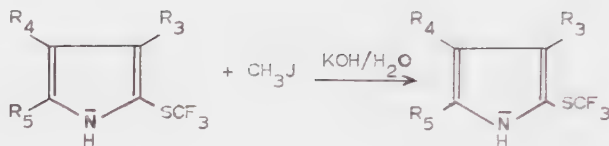
Dies ist der Fall; zusätzlich wurden durch nachträgliche Metallierung bereits gebildeter¹⁵⁾ Monoalkylpyrrole Ringe mit mehreren Methylgruppen vorgefunden²⁶⁾ 27)28), Das Produktverhältnis hängt von zwei Parametern ab: dem Kation und dem verwendeten Lösungsmittel. Die zusammenfassenden Artikel von Hobbs et al.¹⁵⁾ sowie Treibs et.al.¹⁶⁾ zeigen ebenso wie gründliches Studium der anderen diesbezüglichen Veröffentlichungen, daß Pyrrolyl-Grignard- und Lithium-Reagenzien primär C-alkylierte, andere Alkaliverbindungen und das Pyrrol-Salz des $(\text{CH}_3)_3\text{NC}_6\text{H}_5^+$ -Ions hingegen vor allem N-alkylierte Produkte liefern. Neben der Natur des Metallatoms beeinflußt das verwendete Lösungsmittel den Ort des Reaktionsgeschehens: je besser die Solvatationseigenschaften, je stärker dissoziiert die Organometallverbindung also vorliegt, desto größer ist der Prozentsatz des N-substituierten Produkts. Neuere Untersuchungen²⁸⁾ versuchen diese Abhängigkeit auf der Basis des Konzepts²⁹⁾³⁰⁾ der harten und weichen Säuren und Basen zu verstehen.

Präparativ sind die verwendeten Darstellungsverfahren recht aufwendig: Alkaliverbindungen werden im all-

gemeinen aus dem reinen Metall in flüssigem Ammoniak dargestellt, das Magnesium-Salz durch Umgrignardierung aus Alkylgrignard-Reagenzien. Die Verwendung wässrig-alkalischer Zweiphasengemische wurde erstmalig bei der Alkylierung 2,3,4-trisubstituierter Pyrrole systematisch beschrieben¹⁶⁾. Der Eintritt des Elektrophils erfolgt hierbei lediglich an der freien 5-Position (C-Alkylierung). Anwendung der Phasentransferkatalyse³¹⁾ auf die Zweiphasenalkylierung von Pyrrol³²⁾ (Triäthylbenzylammoniumchlorid als Katalysator) liefert im Falle des Benzyl-Derivats das N-substituierte Produkt in 60% Ausbeute. Beim Indol gelingt die Umsetzung sogar noch besser. In aprotischen, dipolaren Solventien wurden mit KOH ebenfalls effektive Reaktionen erzielt³³⁾.

Eine starke Vereinfachung der Situation tritt ein, wenn die 2- und 5-Kohlenstoffatome des Pyrrol-Kerns bereits durch Alkylgruppen blockiert sind¹⁷⁾³³⁾. Die N-Alkylierung findet nunmehr als ausschließliche Reaktion in hoher Ausbeute statt.

Bei der Darstellung der methylierten Derivate 1, 2 und 3 wurde das angegebene Zweiphasenverfahren verwendet. Als Base diente eine ca. 50%ige wässrige KOH-Lösung, in der sich die Pyrrol-Verbindungen zwar nicht visuell erkennbar, doch offenbar zu einem solchen Grade unter Ausbildung einer ionischen Spezies lösen, daß die Reaktionen ablaufen können.



Verbindung	R ₃	R ₄	R ₅
<u>1</u>	CF ₃ S	CF ₃ S	CF ₃ S
<u>2</u>	CF ₃ S	H	CF ₃ S
<u>3</u>	J	J	J

Die genannte begünstigende Bedingung der Substitution der Ring-C-Atome war in den diskutierten Fällen durch die CF₃S-Funktionen bzw. durch die Jod-Atome zumindest bezüglich der reaktiven α -Positionen gewährleistet. Entsprechend hoch waren die Ausbeuten an N-methylierten Produkten. Es erscheint zulässig, bei diesen präparativ sehr einfach durchzuführenden Reaktionen von nahezu vollständigen Umsetzungen zu sprechen, da weder das jeweilige Edukt noch irgendwelche Nebenprodukte isoliert wurden. Die Differenz zu 100% Ausbeute geht demgemäß auf unvermeidbare Reinigungsverluste (Umkristallisation und Kondensieren) zurück.

1.1.1.2. Metallierung (4, 5, 6, 7, 8)

Pyrrol-Metallverbindungen, bei denen das Metallatom aus den ersten beiden Hauptgruppen des Periodensystems stammt, wurden im vorhergehenden Kapitel abgehandelt. Noch nicht erwähnt worden ist das Calcium-

salz von Pyrrol (C_4H_4N)₂Ca³⁴⁾, das aus Pyrrol und metallischem Calcium in flüssigem Ammoniak dargestellt wird und bei tiefen Temperaturen als Ammoniakat anfällt. Aus der dritten Hauptgruppe wurde ein Derivat des Indiums (Dimethylindium-2-formylpyrrolat³⁵⁾) direkt aus Trimethylindium und 2-Formylpyrrol dargestellt. Ein Thalliumsalz³⁶⁾ wird ohne Angabe präparativer Details erwähnt. Aus der vierten Hauptgruppe wurden Triorganylmetallderivate vom Silicium³⁷⁾, Germanium³⁸⁾ und Zinn³⁹⁾ dargestellt. In allen Fällen fand Reaktion von Pyrrolyl-Kalium mit einem Triorganylmetallhalogenid Verwendung.

Unter den Pyrrolyl-Schwermetallverbindungen wurden solche des Chroms⁴⁰⁾, des Mangans⁴¹⁾ und des Eisens⁴²⁾ 43)44) bekannt. Wiederum erfolgte die Darstellung überwiegend aus Alkaliverbindungen des Pyrrols und Metallhalogeniden. Zumindest für das Eisenderivat wurde eine π -Komplex („Azaferrocen“)-Struktur nachgewiesen⁴²⁾⁴³⁾⁴⁴⁾. Pyrrolyl-Silber³⁴⁾ konnte aus Pyrrol und Silberamid in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Es fällt als Mono-Ammoniakat an. Eine definierte Quecksilberverbindung des reinen Pyrrols ist bis heute unbekannt. Lediglich ein Addukt⁴⁵⁾ schlecht definierter Zusammensetzung wurde aus HgCl₂ und Pyrrol in alkoholischer Lösung erhalten.

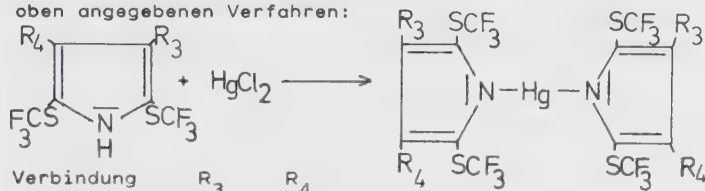
Die bereits erwähnten begünstigenden Charakteristika

des tetrasubstituierten Pyrrols („TTP“) - polarisierte N-H-Bindung, fehlende C-H - ließen diese Verbindung als besonders geeignet für Metallierungsuntersuchungen erscheinen. Quecksilber- und Silberderivate wurden dabei aus folgenden Gründen vorrangig behandelt:

- a) Unter den denkbaren Metallderivaten versprechen solche vom Quecksilber und Silber die ausgeprägteste Hydrolysebeständigkeit.
- b) Ihre Bildung sollte deswegen unter Umständen schon in wäßriger Lösung vonstatten gehen, was den präparativen Aufwand minimalisiert.
- c) Verbindungen von Quecksilber und Silber haben sich häufig als nützliche Synthone zur Einführung der daran gebundenen Liganden in andere Stoffe erwiesen. Dies gilt vor allem für hochfluorierte Substanzen. Diesbezügliche Beispiele sind $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ und AgSCF_3 ⁴⁶⁾, $\text{Hg}(\text{OSeF}_5)_2$ ⁴⁷⁾, $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_2$ ⁴⁸⁾ sowie $\text{Ag}[\text{N}(\text{SeCF}_3)_2]$ ⁴⁹⁾ und AgSeCF_3 ⁵⁰⁾, die jeweils eine eigene Chemie begründeten.

Das Quecksilbersalz des „TTP“, 4, wurde gemäß einer aus der Furan-Chemie bekannten Vorschrift⁵¹⁾ im wäßrigen Zweiphasensystem mit HgCl_2 und Natriumacetat als Puffer hergestellt. Die Bildung des Produkts beginnt schon nach wenigen Minuten, was an der Feststoffausscheidung deutlich zu erkennen ist. Ausdehnung

der Untersuchungen auf andere CF_3S -substituierte Pyrrole zeigt, daß die Bildung des entsprechenden Hg-Salzes immer dann mit großer Leichtigkeit und in eindeutiger Reaktion erfolgt, wenn die reaktiven α -Positionen des Pyrrol-Kerns blockiert sind. So bilden das partiell chlorierte Pyrrol 21 ebenso wie die dreifach und die zweifach (2,5-) substituierte Verbindung die entsprechenden Quecksilberderivate 5, 6 und 7 nach dem oben angegebenen Verfahren:

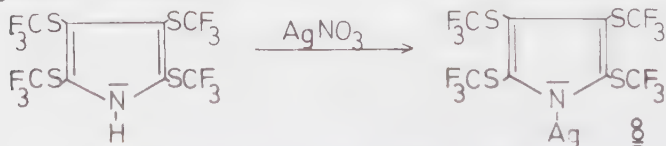


Verbindung	R ₃	R ₄
<u>4</u>	CF ₃ S	CF ₃ S
<u>5</u>	CF ₃ S	Cl
<u>6</u>	CF ₃ S	H
<u>7</u>	H	H

Versuche, die Reaktion auch mit dem 2,4-Bis(trifluoromethylmercapto)pyrrol und dem 2-monosubstituierten Homologen durchzuführen, mißlingen. Bei äußerlich zunächst ähnlich erscheinendem Reaktionsablauf wurden stets Substanzgemische - wahrscheinlich die N- und C-mercurierten Verbindungen - erhalten, die sich mit einfachen Mitteln (Umkristallisieren, Extrahieren) nicht trennen ließen. Außerdem wurde Lichtempfindlichkeit der Produktgemische beobachtet.

4-7 fallen in hohen Ausbeuten an. Der kovalente Charakter der N-Hg-Bindung zeigt sich schon durch das Löslichkeitsverhalten (Umkristallisation aus n-Hexan!), die Neigung zur Sublimation im Hochvakuum sowie relativ niedrige Schmelzpunkte. Bestätigung fand diese Annahme durch die Röntgenstrukturanalyse von 4, welche die Substanz oberflächlich betrachtet als „normales“ Quecksilberorganyl ohne hervorstechende Merkmale auswies, bei näherer Betrachtung jedoch interessante Rückschlüsse auf die sterischen Verhältnisse, die Aromatizität des Pyrrol-Rings und den Charakter der Bindung zwischen dem Sulfonylschwefel und dem Ringkohlenstoff gestattete (vgl. Kapitel 7 im „Spektroskopischen Teil“).

Die Darstellung des Silbersalzes 8 gelingt nach dem gleichen Verfahren:



Auf Pufferung kann und sollte hierbei verzichtet werden, um die Bildung des verunreinigenden Silberacetats zu vermeiden. Auch diese Pyrrol-Verbindung fällt in hoher Ausbeute sehr rein an, was nachfolgendes Umkristallisieren überflüssig macht. Die Löslichkeit von 8 in den meisten gängigen organischen Lösungsmitteln ist gering (Ausnahme: Aceton). Dies, wie die wesentlich geringere Sublimationsneigung und der hohe Zersetzungs-

punkt sprechen für einen größeren ionischen Anteil der N-Ag-Bindung verglichen mit den Verhältnissen beim Hg-Derivat. Dieser erklärt sich aus der niedrigeren Oxi-dationsstufe des Silbers und der daraus resultieren-den geringeren Elektronegativität.

Auf der Basis der zur Einleitung des Kapitels gege-benen Literaturübersicht läßt sich feststellen, daß es sich bei den diskutierten Verbindungen um die er-sten stabilen Pyrrolyl-Schwermetallderivate handelt, in denen ausschließlich (substituierte) Pyrrol-Ringe an das Metallatom gebunden sind. Die ungewöhnliche thermische Widerstandsfähigkeit, welche die CF_3S -Sub-stituenten dem Pyrrol-Kern verleihen („TTP“ verträgt 24-stündiges Erhitzen am Rückfluß³⁾ ohne erkennbare Veränderung!), zeigt sich also auch in der Reihe die-ser Verbindungen.

1.1.1.3. Salzbildung mit Ammoniak und Aminen (9, 10, 11)

Für die Säurestärke des unsubstituierten Pyrrols wer-den pK -Werte von $17,51 \pm 0,5$ ⁵²⁾ bzw. $16,5$ ⁵³⁾ angegeben. Die Verbindung wirkt damit nur wenig schwächer sauer als Methanol. Die bei der konjugierten Base, dem Pyr-rolat-Anion auftretenden Resonanzstrukturen wurden be-reits diskutiert (vgl. 1.1.1.1.). Der -I-Effekt der CF_3S -Substituenten stabilisiert das Anion und steigert auf diese Weise die Säurestärke der N-H-Verbindung.

Konkrete Maßwerte über das Ausmaß dieses Effekts in Abhängigkeit von Anzahl und Position der CF_3S -Gruppen liegen bisher nicht vor. Man muß jedoch annehmen, daß deren Einfluß ausgeprägt ist. Umgekehrt verändert sich nämlich die Basenstärke von Pyrrol zum 2- CF_3S -Pyrrol um siebzehn (1) Zehnerpotenzen (Abnahme). Dies zeigt eine Extrapolation der ^{29}Si -chemischen Verschiebung der $\text{N-Si}(\text{CH}_3)_3$ -Verbindung nach Heinz et al.⁵⁴⁾.

Die Bildung der „Salze“ 9, 10 und 11 mit den Basen NH_3 ($\text{pK}_\text{B}=4,75$)⁵⁵⁾, Pyridin ($\text{pK}_\text{B}=8,64$)⁵⁶⁾ und $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ($\text{pK}_\text{B}=4,28$)⁵⁵⁾ erfolgt bei Raumtemperatur aus den jeweiligen Ausgangsverbindungen ohne Lösungsmittel. Die Bezeichnung dieser Verbindungen kann durch den neutraleren Terminus „Addukte“ ersetzt werden, obwohl die ausgeprägte Tieffeldverschiebung des „TTP“-Wasserstoffs (ca. 6 ppm gegenüber „TTP“) die Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar der Base nahelegt. Charge-transfer-Komplexe mit dem π -System des Aromaten⁵⁷⁾⁵⁸⁾ werden aus diesem Grunde als wenig geeignet zur Beschreibung der herrschenden Bindungsverhältnisse erachtet.

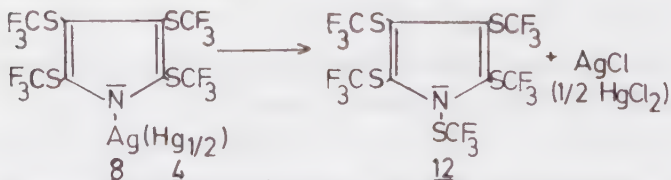
Die Verbindungen erwiesen sich bis auf Ammoniak-Addukt 9 als recht stabil. Sie sind unzersetzt schmelzbar. 9 zerfällt schon innerhalb von Stunden bei Raumtemperatur merklich in Umkehrung seiner Bildung.

1.1.1.4. Sulfenylierung und Selenenylierung (12, 13,
14, 15, 16, 17, 18, 19)

Mit der vierfachen Substitution des Pyrrol-Kerns durch CF_3S -Gruppen³⁾ schien in dieser Hinsicht ein Maximum erreicht. Die Anbringung einer fünften Funktion am Ringstickstoff sollte aus Erfahrungsgründen bei Anwendung der Methode der elektrophilen aromatischen Substitution (Friedel-Crafts-Reaktion) auf Probleme stoßen. Schon bei der Einführung der vierten CF_3S -Gruppe mußte der stärkste bekannte Katalysator⁵⁹⁾, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, zur Hilfe genommen werden, um den desaktivierenden Effekt der schon vorhandenen -I-Substituenten auszugleichen. Hinzu kommt, daß bezüglich der elektrophilen Substitution der Ringstickstoff schon beim reinen Pyrrol erfahrungsgemäß als Zentrum mit der geringsten Reaktivität beurteilt werden muß³⁶⁾, obwohl theoretische Überlegungen an dieser Stelle die höchste Elektronendichte voraussagen³⁶⁾. Trotz dieser Vorbehalte wurde ein Versuch in der genannten Richtung unternommen⁴⁾. Das Ergebnis der Umsetzung von „TTP“ und CF_3SCl in Gegenwart vergleichsweise³⁾ großer Mengen an $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ bei erhöhter Temperatur stand in Übereinstimmung mit den a priori gemachten Feststellungen. Das ^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs zeigte eine Fülle von Signalen: unumgesetztes Edukt, CF_3SCl , CF_3SSCF_3 , Katalysator und eine Vielzahl nicht identifizierter Pro-

dukte. Unter den notwendigerweise drastischen Bedingungen finden offenbar Reaktionen mit dem Doppelbindungssystem oder Spaltung des Rings statt. Signale, die auf die erwünschte Verbindung hätten schließen lassen, waren auch nicht andeutungsweise zu erkennen.

Als Alternativmethode bot sich die Erhöhung der Nukleophilie am Stickstoff durch Metallsubstitution an. Nach der Darstellung des Quecksilber- und Silberderivats (vgl. 1.1.1.2.) stand die Natur des zu verwendenden Metalls außer Zweifel, zumal mit Organylen der 1. und 2. Hauptgruppe in der Chemie der Perfluorhalogenorganosulfensäurechloride überwiegend schlechte Erfahrungen gemacht worden sind¹⁾⁵⁾. Die leichte Handhabbarkeit der genannten Schwermetallverbindungen (Luft- und Hydrolyseunempfindlichkeit) schien zudem beide gleichermaßen für dieses präparative Problem zu prädestinieren:



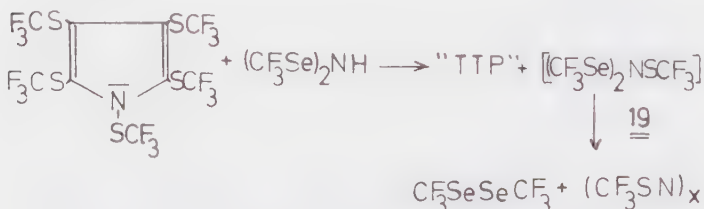
Die gezeigte Reaktion läuft jedoch nur bei Verwendung des Silbersalzes einwandfrei ab. Der Grund liegt in der ausgeprägten Empfindlichkeit des Produkts schon gegen Spuren von Wasser sowie in dessen hohem Molekulargewicht. Letzteres bewirkt, daß schon geringe Men-

gen Feuchtigkeit nach genügend langer Zeit zu einer Totalhydrolyse führen (1 g „TTP“-Äquivalent entspricht 39 mg H_2O). Die Trocknung des eingesetzten Quecksilbersalzes erwies sich wegen dessen relativ ausgeprägter Sublimationsneigung als problematisch; 8 hingegen läßt sich ohne Verluste bei erhöhter Temperatur ($110^{\circ}C$) im Hochvakuum (10^{-3} Torr) trocknen.

Total symmetrisch substituierte Pyrrol-Verbindungen sind in der Literatur nicht häufig beschrieben. 1,2,-3,4,5-Pentamethyl-pyrrol ist durch Alkylierung des Grignard-Reagenz des 2,3,4,5-tetramethylierten Rings⁶⁰⁾ nicht zugänglich: durch Tautomerisierung wird ein Produkt mit exocyclischer Doppelbindung isoliert. Erst die Umsetzung⁶¹⁾ eines Cyclobuten-Derivats mit Methylamin macht das Produkt zugänglich. 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-pyrrol wurde von Dilthey et al.⁶²⁾ aus dem Cyclopentadienon-Derivat hergestellt. Entsprechende Halogenpyrrole (z.B. ein 1,2,3,4,5-Pentachlor-pyrrol) wurden nicht bekannt, was nicht verwundert, da schon das 2,3,4,5-Tetrachlor-pyrrol⁶³⁾ eine instabile Substanz darstellt.

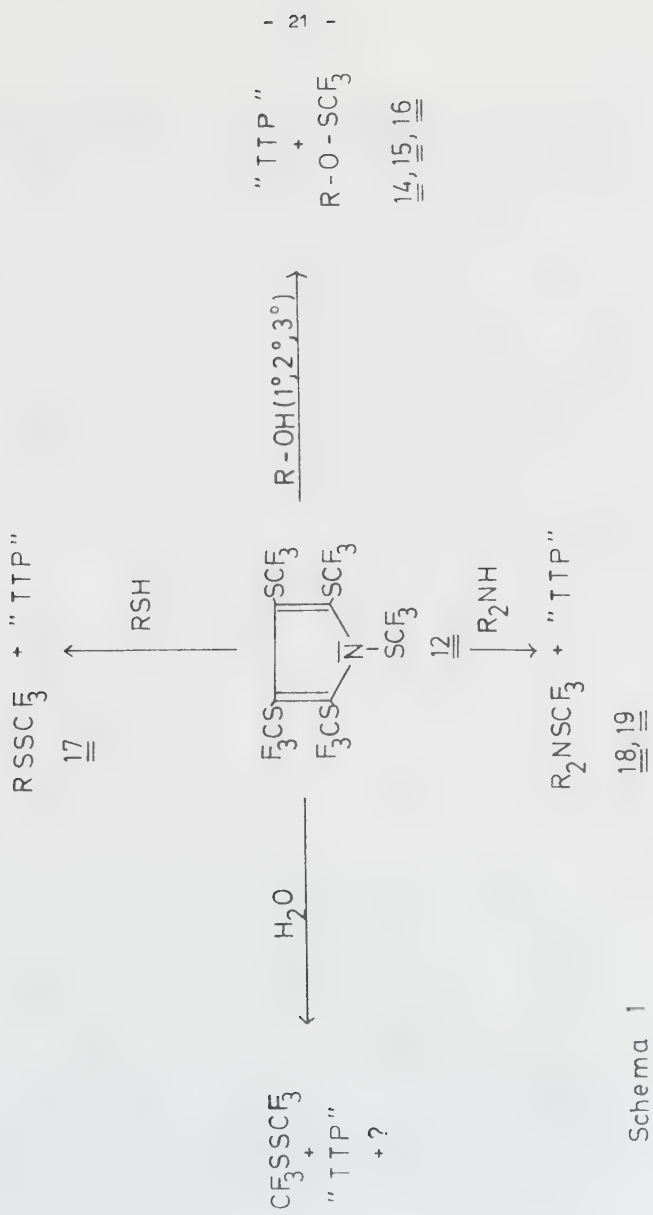
12 erweist sich als thermisch ähnlich beständig wie „TTP“: Achtstägiges Erhitzen auf $100^{\circ}C$ in benzolischer Lösung im abgeschmolzenen Rohr bewirkt keinerlei Veränderung des charakteristischen ^{19}F -NMR-Spektrums. Mit Wasser hingegen tritt Spaltung der N-S-Bindung ein.

Die einzigen dabei nachweisbaren Produkte sind „TTP“ und CF_3SSCF_3 . Azide Protonen von Alkoholen, Thiolen und Aminen werden bei analoger Reaktion gegen die CF_3S -Gruppe ausgetauscht (Schema 1). Die Umsetzungen mit Alkoholen und Thiolen laufen in Hexafluorbenzollösung schon bei Raumtemperatur ab; bei R_2NH ist es, offenbar wegen der Ähnlichkeit der N-S-Bindungsenergien notwendig, das Reaktionsgemisch zu erhitzen. Bei Verwendung von $(\text{CF}_3\text{Se})_2\text{NH}$ als Aminokomponente wird überwiegend $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$ als Produkt erhalten. Die Begründung für dessen Entstehung liegt wahrscheinlich in der Zwischenstufe $(\text{CF}_3\text{Se})_2\text{NSCF}_3$, 19, zu dessen Bildung andererseits relativ hohe Temperaturen erforderlich sind:



Hinweise auf das CF_3SN -Polymere wurden bereits von anderer Seite gegeben⁴⁹⁾.

Die „sulfonylierende Potenz“ von 12 ist umso interessanter, als die Darstellung der Thioperoxide aus den Alkoholen und CF_3SCl im Falle primärer Hydroxylgruppen glatt vonstatten geht⁶⁴⁾, bezüglich sekundärer OH-Funktionen ebenfalls beschrieben wurde⁶⁴⁾, aber



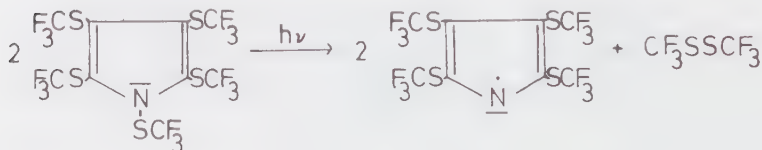
Scheme 1

nicht reproduziert werden konnte⁴⁾. In letzterem Fall wurden ebenso wie bei der Umsetzung mit dem tertiären Alkohol $(\text{CH}_3)_3\text{COH}^{4)}$ im Produktgemisch lediglich solche ^{19}F -NMR-Signale gefunden, die auf eine Oxidation des Schwefels, möglicherweise auf dem Wege einer Umlagerung, schließen lassen. Die beobachtete Hydrolyse-reaktion sollte primär die bis dato unbekannte Trifluormethansulfensäure⁶⁵⁾, CF_3SOH , entstehen lassen. Das einzige isolierbare Produkt ist hingegen CF_3SSCF_3 , weswegen angenommen werden muß, daß hier Disproportionierungsreaktionen, vergleichbar denen bei der Hydrolyse von $\text{CF}_3\text{SCl}^{66)}$, eine Rolle spielen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß 12 ein mildes Sulfonylierungsmittel darstellt, das in der Lage ist, die CF_3S -Gruppe gezielt und in hoher Ausbeute an Stelle von aziden H-Atomen einzubauen.

12 zeigt im UV-Spektrum als beherrschendes Signal eine breite Absorption bei ca. 250 nm. Eine solche Bande wird auch bei niedriger substituierten Pyrrolen beobachtet³⁾ und ist dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuzuschreiben⁶⁷⁾.

- Bestrahlt man eine Probe von 12 in C_6F_6 auf dieser Wellenlänge, so läßt sich ^{19}F -NMR- und ESR-spektroskopisch die Fission der N-S-Bindung verfolgen:

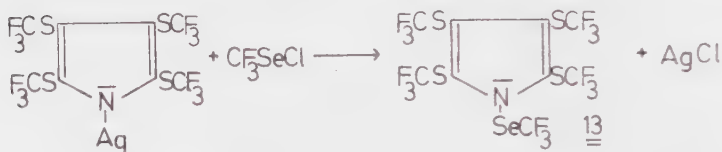


Das entstehende Radikal wurde auf anderem Wege ebenfalls erhalten (s.unten) und konnte auf Grund seines charakteristischen ESR-Spektrums leicht nachgewiesen werden, das Disulfan zeigt ein ^{19}F -NMR-Signal an typischer Stelle (46,5 ppm). Die Reaktion ist nach ca. 100 h vollständig abgelaufen.

Versuche, 12 mit Dienophilen zu Diels-Alder-Produkten umzusetzen, mißlangen. Mit $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{C}=\text{S}$ und $\text{CF}_3\text{SC}(\text{S})\text{F}$ wurde selbst nach mehreren Tagen Erhitzen auf 100°C keinerlei Reaktion beobachtet, obwohl zumindest von der ersten der beiden Verbindungen Addition an Cyclopentadien⁶⁸⁾ schon bei 0°C berichtet wird. Auch F_2CS reagierte nicht mit 12, wohingegen das weniger reaktive F_2CS schon bei -20°C glatt und in fast vollständiger Umsetzung an Cyclopentadien addiert⁶⁹⁾. Umgekehrt ist von dem Doppelbindungssystem des Pyrrol-Kerns bekannt, daß es sehr wohl Additionsreaktionen eingeht⁷⁰⁾⁷¹⁾⁷²⁾. Die allgemein geringere Neigung von Pyrrol-Derivaten (verglichen z.B. mit Furan) derartige Reaktionsverhalten zu zeigen, wurde mit der größeren Aromatizität des Pyrrol-Kerns in Zusammenhang gebracht⁷³⁾. Derartige Argumentationen bergen allerdings Gefahren, weil dabei Parameter eines angeregten Zustandes auf den Grundzustand übertragen werden. Aus diesem Grunde soll an dieser Stelle vermieden werden, dergleichen Rückschlüsse zu ziehen. Zu berücksichtigen ist ferner, daß der erwiesene ste-

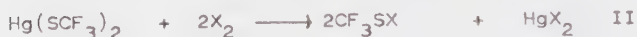
rische Anspruch der CF_3S -Gruppen einen Reaktionsablauf vom beschriebenen Typ erschweren sollte.

Die Umsetzung von 8 mit CF_3SeCl führt in analoger Weise zum selenhaltigen Derivat 13:



1.1.1.5 Halogenierung und „Eigenfunktionalisierung“ (20)

Vergleiche mit der Pefluorhalogenalkylelement-Schwermetallchemie (z.B. $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ ⁷⁴), AgSCF_3 ⁷⁵) lehren, daß die Umsetzung entsprechender Verbindungen mit Halogenen prinzipiell zwei Typen von Produkten liefert:



(analog für das Silbersalz)

Je nach Art des eingesetzten Halogens, des verwendeten Metalls, den Mengenverhältnissen der Reaktionspartner und der Reaktionsbedingungen entsteht das Dimere der ursprünglich an das Metallatom gebundenen Gruppierung („Eigenfunktionalisierung“, Reaktionsweg I), oder deren Halogenverbindung („Halogenierung“, Reaktionsweg II). Nicht zuletzt ist die Stabilität der gebildeten halogenierten Spezies in Gleichung II ausschlag-

gebend für den an Hand der isolierten Produkte analysierten Verlauf der Reaktion. - Ähnliche Reaktionen wie die beschriebenen wurden mit $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ ⁷⁶⁾, $\text{Hg}(\text{SeC}_2\text{F}_5)_2$ ⁷⁷⁾ und $\text{Hg}(\text{SeC}_3\text{F}_7)_2$ ⁷⁸⁾, sowie $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_2$ ⁴⁸⁾ beobachtet.

Übertragung der skizzierten Verfahren auf die Metallsalze des 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylmercapto)-pyrrol („TTP“) (Hg :4, Ag :8) sollte somit den Zugang zu Pyrrolyl-N-Halogenverbindungen bzw. zum N,N'-Bipyrrolyl erschließen. Diese Reaktionen bedeuten einen weiteren Schritt zur Etablierung einer eigenständigen „TTP“-Chemie mit den Schwermetallsalzen als Metathese-Synthese.

Als entsprechende Umsetzungen mit 4 vorgenommen wurden, zeigte die Tatsache, daß in jedem Fall der Überwiegenden Anteil des Produktgemischs aus „TTP“ (also der N-H-Verbindung!) bestand, daß Hydrolyseprozesse den vornehmlichen Anteil des Reaktionsgeschehens bestimmten. Da in jedem Fall ausgeheizte Apparaturen (Schlenk-Technik) und Schutzgas (Argon) verwendet wurden, mußte das Wasser mit dem Quecksilbersalz selbst eingeschleppt worden sein. Die Herstellung von 4 im wässrigen Milieu machte eine solche Deutung noch wahrscheinlicher; die Trocknung der Verbindung im Hochvakuum bei erhöhter Temperatur erwies sich wegen deren Neigung zur Sublimation als schwierig. Auf die Bedeutung auch kleiner Wassermengen in diesem Zusam-

menhang wurde bereits weiter oben hingewiesen. Daß der totale Wasserausschluß beim Arbeiten mit Substanzen von hohem Molekulargewicht zu einem nahezu unüberwindlichen Problem werden kann, lehrt das Studium der Literatur⁷⁹⁾. - Aus dieser Sicht folgt der Ersatz der Quecksilberverbindung 4 durch das Silbersalz 8 fast zwangsläufig. Letzteres sublimiert im Hochvakuum erst oberhalb 250°C in nennenswertem Maße. Unterhalb 150°C tritt auch bei tagelanger Wärmeeinwirkung keine visuell erkennbare Zersetzung auf.

Umsetzung von 8 mit Chlor bei Raumtemperatur führt in der Hauptsache zu einem schwer charakterisierbaren, weil offenbar thermisch labilen und feuchtigkeitsempfindlichen Produkt, dem nach ¹⁹F-NMR- und massenspektroskopischen Daten die Struktur des entsprechenden N-Chlor-Pyrrols zukommt. Daneben entsteht eine Fülle anderer Verbindungen. Die geringe Selektivität ist für die Reaktivität des Halogens typisch: Wahrscheinlich erfolgt Angriff auf das Doppelbindungssystem des Kerns. Ähnliches war schon bei Halogenierungsversuchen¹⁾ am dreifach substituierten Pyrrol beobachtet worden. - In vergleichbarer Weise unergiebig verlief die Umsetzung mit Brom; ein komplexes Reaktionsgemisch war das Resultat. - Reaktion mit Jod schließlich führte zu einem der gesuchten Produkte, dem Bipyrrolyl 20. Zwei interessante Merkmale kennzeichneten diese Reaktion:

a) Die schon erwähnte ausgeprägte Empfindlichkeit gegen Spuren von Wasser machte die Konzeption einer ad hoc konstruierten Reaktionsapparatur (vgl. „Experimenteller Teil“) notwendig. Die Hydrolyseneigung nahm umso mehr Wunder, als sich zeigte, daß sowohl Edukt 8 als auch Produkt 20 - im Gegensatz zu 12 und 13 - vollständig hydrolysestabil war. 20 konnte monatelang an „normaler Laborluft“ aufbewahrt werden, ohne daß eine durch Wasser bedingte Veränderung beobachtet wurde.

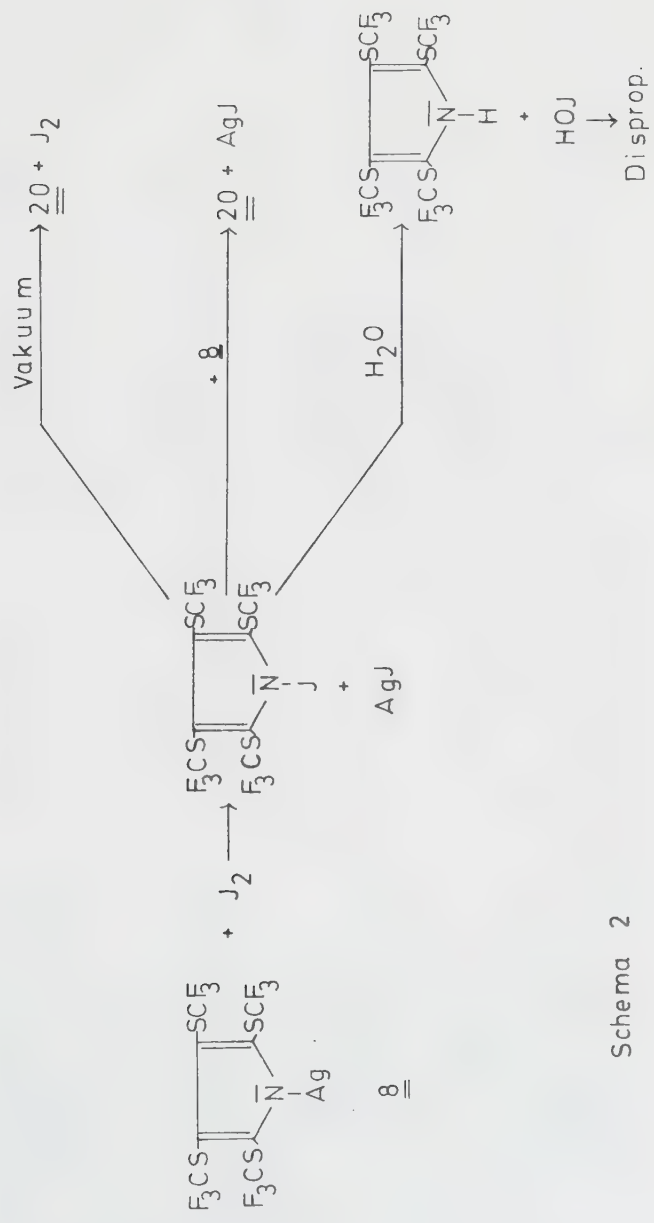
b) Die Reaktionszeit wurde im allgemeinen mit ca. einem Tag angesetzt. Bricht man die Umsetzung schon wesentlich früher ab (nach ca. 3 h), so werden beim Einengen des Lösungsmittels (n-Pentan) im Vakuum plötzlich violette Dämpfe beobachtet: ein untrügliches Zeichen für die Entwicklung von elementarem Jod. Dieses Phänomen zeigte sich wiederholt, obwohl mit molaren Unterschüssen an Halogen gearbeitet wurde und das Solvens die Jodfarbe während der kurzen Reaktionszeit bereits völlig verloren hatte. AgJ sollte als Quelle für das beobachtete freie Halogen ausscheiden, da sich diese Verbindung thermisch erst weit oberhalb des Schmelzpunktes zersetzt⁽⁸⁰⁾⁽⁸¹⁾ und deren chemische Spaltung starker Oxidantien bedarf (z.B. Cl_2 ⁽⁸²⁾⁽⁸³⁾, Br_2 ⁽⁸⁴⁾).

Die beiden Beobachtungen lassen sich in der Weise deuten, daß im Zuge der Reaktion eine (metastabile) Zwischenstufe gebildet wird, die extrem hydrolyseempfind-

lich ist (a) und sehr leicht (z.B. unter verminder-
tem Druck) Jod abgibt (b). Im Licht der Ergebnisse der
Umsetzung von 8 mit Chlor (Bildung der N-Cl-Verbin-
dung) und analogen Hinweisen aus der Literatur⁸⁵⁾
(1-Brom-2,3,4,5-tetraphenyl-pyrrol aus der N-Kaliumver-
bindung und Br_2) muß die entsprechende N-Halogenver-
bindung, 1-Jod-2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylmercap-
to)pyrrol, zu diesem Zweck postuliert werden. Das
Reaktionsgeschehen stellt sich dann gemäß Schema 2 dar.
Die N-J-Verbindung zeigt verblüffende Analogien zu
Interhalogenverbindungen XY, z.B. zu BrCl : Zerfall⁸⁶⁾
in die Komponenten in Umkehrung einer hypothetischen
Bildung, Hydrolyse⁸⁷⁾, bei der HX und HOY entstehen
und Metathesereaktion⁸⁸⁾ mit einem Salz (z.B. BrCl
+ $\text{ClNO}_3 \rightarrow \text{BrNO}_3 + \text{Cl}_2$).

Zum Abschluß dieses Kapitels soll die präparative Be-
deutung der skizzierten Umsetzung ($2 \text{ Heteroaryl-Ag-Salz} + \text{J}_2 \rightarrow \text{Dimer} + 2 \text{ AgJ}$) an Hand einer vergleichen-
den Übersicht (Tabelle 1) der entsprechenden Synthe-
sen aus neueren Literaturstellen diskutiert werden.
Dabei bietet sich folgende Klassifizierung der ange-
führten Methoden an:

a) Chemische Oxidation der N-H- bzw. C-H-Verbindung
(z.B. mit PbO_2 ⁸⁹⁾, NiO_x ⁹¹⁾, PdCl_2 ⁹³⁾, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ⁹⁸⁾,
 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ ¹⁰⁸⁾). Entsprechende Untersuchungen wur-
den auch an „TTP“ vorgenommen (vgl. nächstes Kapitel).



Scheme 2

Tabelle 1 : Darstellungsverfahren ausgewählter Biacyle

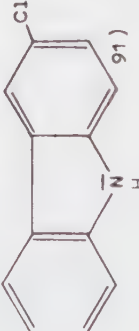
Ausgangsverbindung	Reaktionsbedingungen	Produkt	Ausbeute
 89)	Oxid. mit PbO_2	N,N'-Bipyrrolyl (nur Gemisch)	> 2%
 90)	a) K b) J_2	N,N'-Biimidazolyl (nur Gemisch)	
 85)	a) K b) Br_2	N,N'-Bipyrrolyl	10%
 91)	Oxid. mit NiO_x	N,N'-Bicarbazolyl	43%

Tabelle 1 (Fortsetzung):

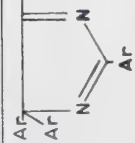
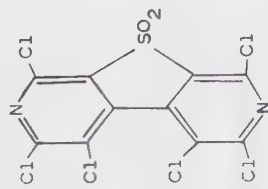
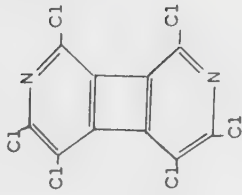
Ausgangsverbindung	Reaktionsbedingungen	Produkt	Ausbeute
92) 	Δ	div. Biimidazolyle	
93) div. Benzolderivate	PdCl ₂ /NaOOCCH ₃	div. Biphenylderivate	
94) 	Br ₂	2,2'-Bithienyl	50%
95) 	Δ		

Tabelle 1 (Fortsetzung):

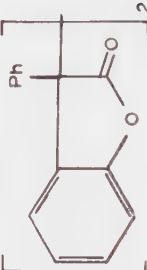
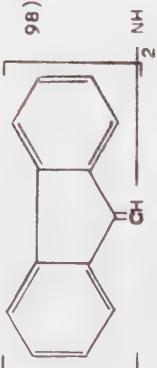
Ausgangsverbindung	Reaktionsbedingungen	Produkt	Ausbeute
Ph₂Hg 96)  97)	kat. RhCl(PPh₃)₃ a) Na b) J₂	Biphenyl  2	13%
98)  2 NH	a) NaOH/DMF b) K₃Fe(CN)₆	C,C'-Dimeres	60%
99) 	Oxid. an Graphitanode	N,C'-Dimeres	

Tabelle 1 (Fortsetzung):

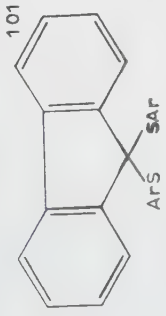
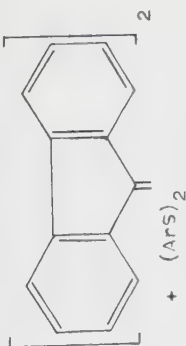
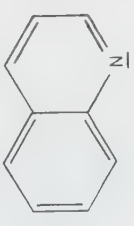
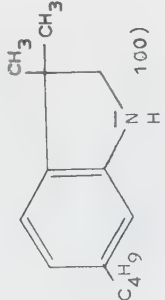
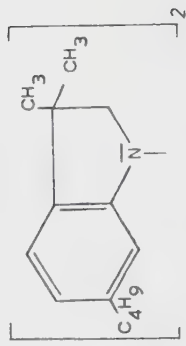
Ausgangsverbindung	Reaktionsbedingungen	Produkt	Ausbeute
101) 	$h\nu$	 + (ArS)₂	9%
102) 	a) Al, Zn; d b) PhNO₂; d	2,2'-Bichinolyl und 2,3'-Bichinolyl	
100) 	N-Brom- succinimid		2%

Tabelle 1 (Fortsetzung):

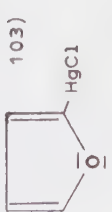
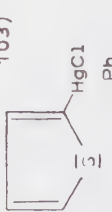
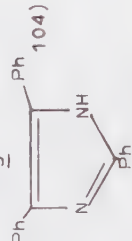
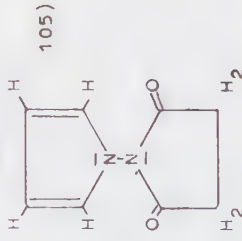
Ausgangsverbindung	Reaktionsbedingungen	Produkt	Ausbeute
103) 	$[\text{C}(\text{Ph})(\text{CO})_2]_2$ kat.	2,2'-Bifuryl	70%
103) 	$[\text{C}(\text{Ph})(\text{CO})_2]_2$ kat.	2,2'-Bithienyl	96%
104) 	anod. Oxid.	div. Biimid- azole, (N-C, C-C-ver- knüpf)	
105) 	mehrstufiger Ringaufbau	N,N'-Bipyrrolyl	18%

Tabelle 1 (Fortsetzung):

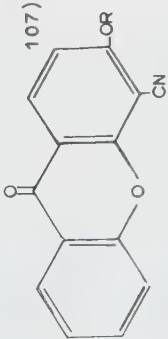
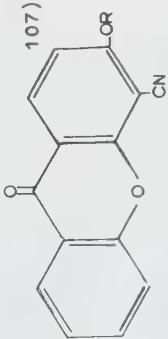
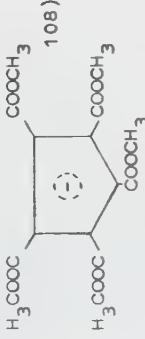
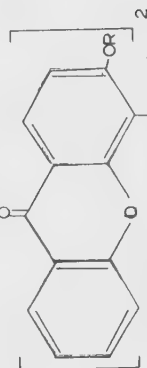
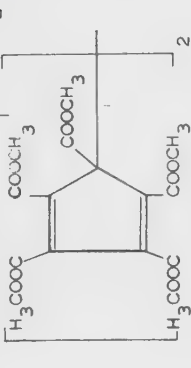
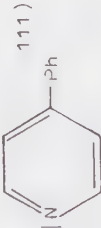
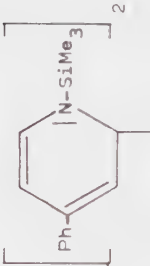
Ausgangsverbindung	Reaktionsbedingungen	Produkt	Ausbeute
Ph-J-Ph^+ Br^-   	$\text{CH}_3\text{MgJ; NiCl}_2$ $\text{Cu; } \Delta$ $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$	Biphenyl  	92% 84%
Brom [18] annulen 109)	$\text{Ni}(\text{PPH}_3)_3$	Bi[18] annuleny1	3,3%

Tabelle 1 (Fortsetzung):

Ausgangsverbindung	Reaktionsbedingungen	Produkt	Ausbeute
¹¹⁰⁾ Mesitylen	$\text{AlCl}_3/\text{CuCl}_2$	Bimesityl	40%
¹¹¹⁾ 	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{Hg}$		100%

b) Elektrochemische (anodische) Oxidation⁹⁹⁾¹⁰⁴⁾.

Dieses Verfahren ist offenbar durch geringe Selektivität bezüglich der neu zu knüpfenden Bindung ausgezeichnet.

c) Katalytische Disproportionierung der Organometallverbindung⁹⁶⁾¹⁰³⁾.

d) Oxidation der Organometallverbindung oder (seltener) der N-H-Verbindung mit dem Halogen⁸⁵⁾⁹⁰⁾⁹⁴⁾⁹⁷⁾¹⁰⁰⁾.

Der Nachteil liegt hierbei in der Verwendung häufig sehr reaktiver und empfindlicher Metallorganyle: Die Arbeiten müssen bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden.

e) Thermolyse⁹²⁾⁹⁵⁾- und Photolyse¹⁰¹⁾-Reaktionen. Dieser Darstellungstyp setzt die Existenz homolytisch leicht abspaltbarer Gruppen (z.B. RS-) voraus. Die entsprechende Umsetzung wurde mit 12 vorgenommen (vgl. 1.1.1.4.). Präparativ ungünstig ist dabei jedoch die primäre Bildung hochreaktiver Radikale, da diese zu Sekundärreaktionen mit dem Lösungsmittel tendieren.

f) Ringaufbaureaktionen¹⁰⁵⁾. Auf diesem Wege wurde der Grundkörper dieser Verbindungsklasse, 1,1'-Bipyrrolyl, erstmalig synthetisiert. Die vielstufige Reaktionssequenz ist zeitraubend und materialaufwendig. Ihre Übertragbarkeit auf die Darstellung eines „TTP“-Dimeren ist wegen der fehlenden Existenz entsprechender CF₃S-substituierter Vorstufen fraglich.

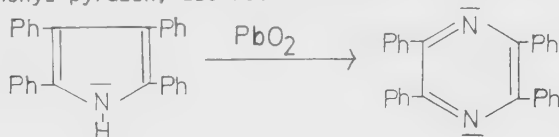
Aus dem Gesagten resultiert, daß die Umsetzung eines Aryl-Schwermetallsalzes mit Jod in diesem Fall eine äquivalente, verglichen mit manchen anderen Verfahren sogar überlegene Alternative darstellt. Der notwendige Aufwand ist wegen der großen Stabilität von 8 gering; lediglich ausreichende Reaktionszeit und die Abwesenheit von Feuchtigkeit müssen gewährleistet sein. Die Ausbeute an Dimerem kann mit ca. 60% den Vergleichen aus der Tabelle 1 standhalten.

1.1.1.6. Pyrrol-Dimere und -Radikale - Diskussion und Vergleich

Die natürlichen Analoga zu 20 sind das 2,2',3,3',4,4'-5,5'-Oktaphenyl-1,1'-bipyrrolyl und der Grundkörper dieser Verbindungsklasse, 1,1'-Bipyrrolyl selbst. Letztere Verbindung wurde kürzlich von Flitsch e.a.¹⁰⁵⁾ durch eine Ringaufbau-Reaktionssequenz synthetisiert. Interessant sind die Photoelektronen(PE)-Spektren¹¹²⁾, die vom unsubstituierten Dimeren sowie von einigen Methylgruppen tragenden Vertretern aufgenommen wurden. PE-Spektren zeigen die Lage der vertikalen Ionisationspotentiale der Elektronen in den Molekülorbitalen an und geben daher Auskunft über die relative Lage der MOs. Die Analyse des Spektrums verdeutlicht in Übereinstimmung mit MINDO/2-Rechnungen, daß 1,1'-Bipyrrolyl in einer um nahezu 90° verdrehten Struktur vorliegt. Wegen der offenbar gewährleisteten Planarität jedes der beiden

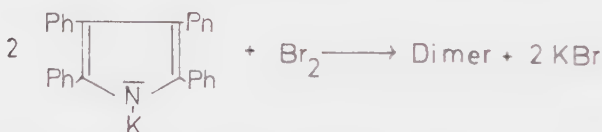
Pyrrol-Ringe, zeigt das ^1H -NMR-Spektrum ein einfaches Erscheinungsbild: je eine Signalgruppe wird für die α, α' - und die β, β' -Protonen beobachtet¹⁰⁵⁾.

Hinweise auf die Existenz eines achtfach phenylsubstituierten Bipyrrolyls tauchte erstmalig in einer kurzen Veröffentlichung von Kuhn und Kainer¹¹³⁾ auf, die 2,3,4,5-Tetraphenyl-pyrrol mit PbO_2 oxidieren. Das einzige isolierte Produkt dieser Reaktion war Tetraphenyl-pyrazin; die rote Farbe der



Reaktionslösung war auf das durch H-Abstraktion entstandene Radikal der Pyrrolverbindung zurückzuführen. Mit diesem beschäftigte sich die nächste Veröffentlichung der gleichen Autoren⁸⁹⁾. Sie zeigt im wesentlichen Variationen der Reaktionsbedingungen auf, das Absorptionsspektrum der rotgefärbten Lösung wird diskutiert und die Untersuchungen auf Pyrrole mit anderen aromatischen Substituenten (p-Tolyl, Biphenyl) ausgedehnt. Die Isolation des Dimeren gelang nicht; Rückstände nach der Entfernung des Lösungsmittels wiesen stets nur einen geringen Anteil auf (2-4%). Der Rest bestand aus unumgesetzter N-H-Verbindung. Die nächste Untersuchung beschäftigte sich mit der Photooxidation des Tetraphenyl-pyrrols¹¹⁴⁾, die in

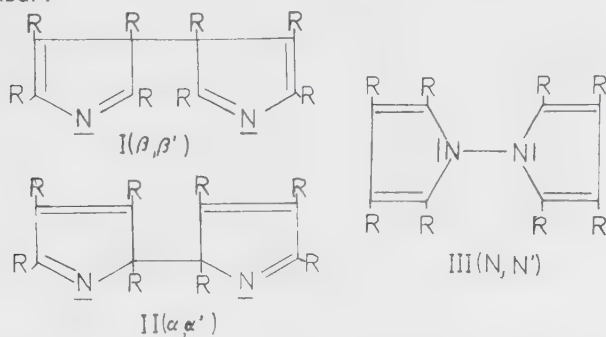
diesem Zusammenhang nicht interessieren soll. Umsetzung des Kalium-Salzes der Verbindung mit Chlor⁹⁰⁾ lieferte erstmalig das Bipyrrolyl, jedoch nur in 60-80% Reinheit. Nach Veröffentlichung eines ESR-Spektrums des Radikals¹¹⁵⁾, mit dessen Hilfe Rückschlüsse auf die Spindichten an den Ringatomen des Pyrrol-Kerns gezogen wurden, taucht in der Chronologie der Verbindung die Reindarstellung des Dimeren⁸⁵⁾ aus dem Kalium-Salz und Brom auf:



Die Charakterisierung der Substanz, deren Thermolabilität ausdrücklich erwähnt wird, wurde lediglich mit Hilfe der Elementaranalyse und eines Zersetzungsschmelzpunktes vorgenommen. - Fast alle folgenden Untersuchungen befassen sich lediglich mit dem Pyrrolyl-Radikal, das durch Oxidation der N-H-Verbindung gut zugänglich ist. Russische Autoren¹¹⁶⁾¹¹⁷⁾ zeigten, daß elektronendrückende Substituenten am Phenyl-Kern das Radikal in Lösung stärker stabilisieren als elektronenziehende. ESR-Untersuchungen¹¹⁸⁾ und ENDOR-Analysen¹¹⁹⁾¹²⁰⁾ wurden mitgeteilt. Lediglich eine japanische Veröffentlichung¹²¹⁾ weist später darauf hin, daß die Einheitlichkeit des Dimeren nicht fest-

steht. Je nach Darstellungsverfahren (Oxidationsmittel PbO_2 oder $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) entstehen Isomere mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften (Photochromismus, Thermochromismus, Piezochromismus).

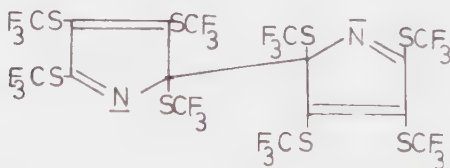
Damit war die Struktur der Verbindung jedoch erneut in Frage gestellt. Prinzipiell sind drei Isomere denkbar:



Eine Entscheidung zugunsten eines der drei skizzierten Verknüpfungstypen ist lediglich auf der Basis struktureller Charakterisierungen (NMR; IR-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse) möglich. Während derartige Untersuchungen am unsubstituierten Grundkörper¹⁰⁵⁾ vorgenommen wurden (^1H -NMR) und eindeutig für die Struktur III votieren, steht dergleichen für das Oktaphenyl-Derivat bis heute aus. Prohibitiv mag sich in dieser Beziehung vor allen Dingen dessen große Empfindlichkeit⁸⁵⁾ auswirken.

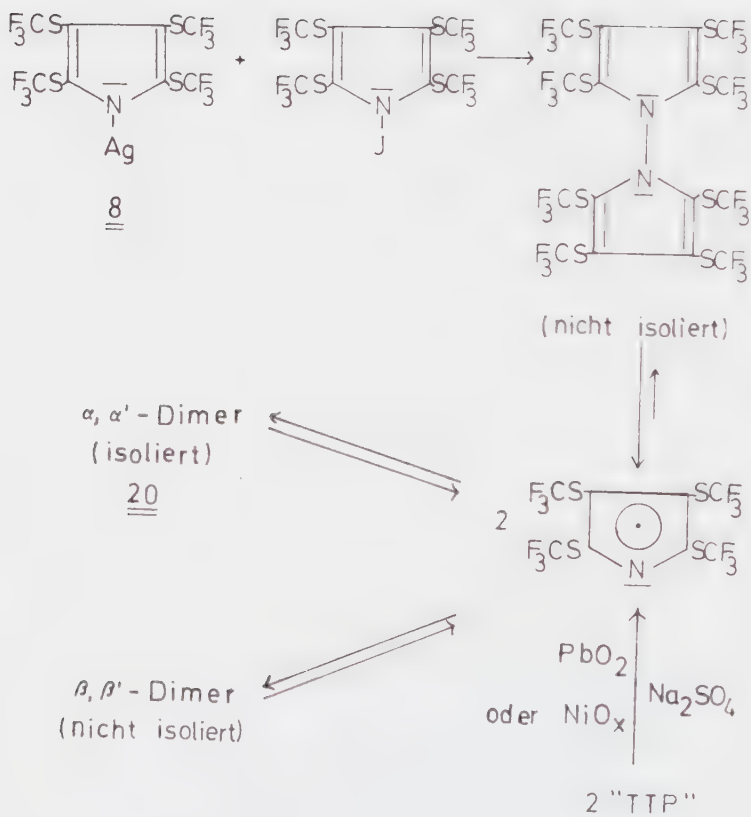
Obwohl die Darstellungsweise von 20 aus dem N-Ag-Salz

und die als erwiesen zu betrachtende N-J-Zwischenstufe (vgl. 1.1.1.1.5.) eine Dimerisation über die Stickstoffatome nahelegen, sprechen die spektroskopischen Befunde (vor allem ^{19}F -NMR: vier Signale) gegen einen solchen Strukturvorschlag. Die Entscheidung, ob eine 2,2'- oder eine 3,3'-Verknüpfung vorliegt, kann nur mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse getroffen werden. Diese belegt Struktur II: 20 kommt also folgende Konstitution zu:



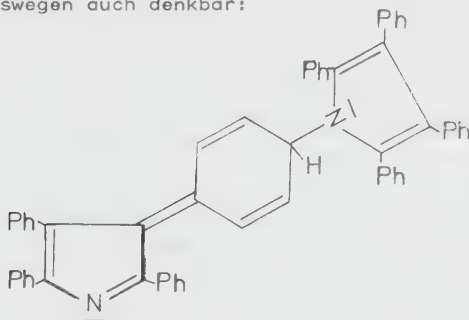
In diesem System ist die Aromatizität durch den vierfach koordinierten Kohlenstoff (α -Position) unterbrochen. Struktur III würde das Elektronensextett mit vollständiger Konjugation erhalten, jedoch ist der sterische Druck der α, α' -Substituenten offenbar zu groß. Ähnliches gilt auch für die Verknüpfung der β -Positionen, allerdings wurden in einigen Reaktionsgemischen von 20 eng benachbart zu dessen ^{19}F -NMR-Signalen vier weitere, wesentlich kleinere Peaks (~10%) gefunden, die im isolierten Produkt nicht mehr nachweisbar waren. Es erscheint denkbar, daß es sich dabei um das β, β' -Isomere handelt. Da sowohl das

ESR-Spektrum des zu 20 korrespondierenden Radikals (auch direkt aus „TTP“ durch Oxidation mit Bleidioxid oder Nickelperoxid zugänglich), als auch die formale Analogie zum Tetraphenyl-pyrrolyl-Radikal¹¹⁹⁾ stark unterschiedliche Elektronendichten an den α - und β -C-Atomen annehmen lassen, erscheint plausibel, daß eine Dimerisation an der Stelle höchster Elektronendichte erfolgt. Auf diese Weise entsteht dann auch gleich das thermodynamisch stabilste Produkt. Die präparativen Befunde (eindeutige Identität von 8 als N-Ag-Verbindung; Existenz einer N-J-Zwischenstufe, vgl. vorhergehendes Kapitel) legen indes als initialen Reaktionslocus den Pyrrol-Stickstoff fest. Auf der Basis dieser Befunde ergibt sich ein Mechanismus für die Bildung von 20, der in Schema 3 festgehalten ist. Die Bildungsreaktion führt zwar zum N,N'-Dimeren, das wegen seiner sterisch ungünstigen Struktur und der schwachen N-N-Bindung sofort homolytisch in die in Lösung stabilen freien Radikale dissoziiert. Diese dimerisieren nun - wahrscheinlich zunächst kinetisch kontrolliert - gemäß der Elektronendichte am α - bzw. β -C-Atom; das Produkt aus letzterer Verknüpfung ist jedoch ähnlichen inneren sterischen Zwängen ausgesetzt, wie die N,N'-Spezies und lagert sich über die radikalische Zwischenstufe in eine stabilere Form um. Deswegen wird nach ca. 24-stündiger Reaktion nur das



Schema 3

α,α' -Isomer isoliert. Alle Umwandlungen der Isomeren verlaufen über das Radikal. Sigmatrope [3,3]- oder [5,5]-Verschiebungen werden als unwahrscheinlich erachtet. Aus den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit folgt für das analoge phenylsubstituierte Bipyrrrolyl daß dessen Struktur erneut zur Diskussion steht. Die von Zimmermann et al.⁸⁵⁾ angenommene Form mit einer N-N'-Bindung erscheint als im hohen Grade unwahrscheinlich. Neben den bereits aufgeführten Strukturmöglichkeiten I, II und III muß bei der phenylhaltigen Verbindung auch der größeren Valenzfähigkeit der Substituenten Rechnung getragen werden. Folgende Form z.B. ist deswegen auch denkbar:



Damit erweist sich das diskutierte System als ein Analogon des Gombergschen Radikals $\text{Ph}_3\text{C}^{\cdot}$ ¹²²⁾¹²³⁾, als dessen Dimeres lange Zeit das hochsymmetrische Äthan-derivat $\text{Ph}_3\text{C-CPh}_3$ galt. Erst eine gründliche Studie bezüglich der ^1H -NMR-Absorptionen¹²⁴⁾ wies letztere

Verbindung als über einen Phenyl-Kern gebunden aus. Inwieweit derartige physikalisch-chemische Messungen am offenbar recht instabilen Tetraphenyl-pyrrolyl-Dimeren möglich sind, muß die Zukunft zeigen.

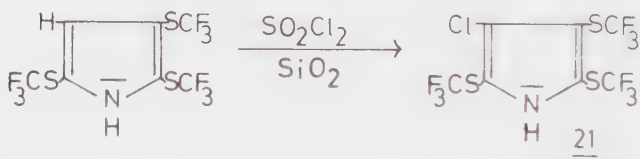
Abschließend sei auch hier auf die besondere Bedeutung des CF_3S -Substituenten hingewiesen. Schon das entsprechende Analogon zum Gomberg-Radikal, $(\text{F}_3\text{CS})_3\text{C}^{\cdot}$ ¹²⁵⁾ zeigte das einfachere Dimerisationsverhalten in der Weise, daß dabei erstmals ein hexasubstituiertes Athanderivat isoliert wurde. Ähnliches gilt nun auch für das Pyrrol-System, dessen Anzahl von potentiellen Dimeren durch einen Substituenten eingeschränkt wird, der zwar eine große Raumerfüllung sowie einen M-Effekt besitzt und so zur Ausbildung des Radikals beiträgt, andererseits aber über kein π -Elektronensystem verfügt, das zusätzliche Bindungsmöglichkeiten eröffnet. CF_3S vereinfacht also unter gewissen Bedingungen chemische Reaktionssysteme unter Erhaltung von deren wesentlichen Merkmalen.

1.1.2. Chlorierungen und Elektrophil-induzierte Umlagerungen (21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29)

Zur Einführung von Chlor in organische Moleküle, speziell in Aromaten, sind eine Fülle von Methoden bekannt¹²⁶⁾. Elementares Chlor als Chlorierungsmittel hat sich in der Pyrrol-Chemie nur mit Einschränkungen bewährt. Frühe Untersuchungen italienischer Autoren

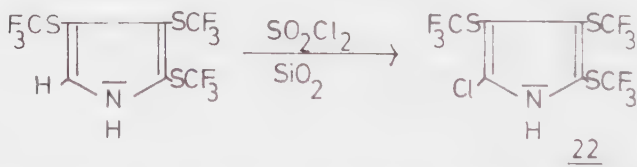
verwendeten stattdessen Sulfurylchlorid¹²⁷⁾¹²⁸⁾¹²⁹⁾, das sich in ätherischer Lösung für stufenweise Substitution eignet. Die leichte Zersetzlichkeit der isolierten Produkte macht deren Charakterisierung schwierig. Diese instabile Natur der Chlor-pyrrole belegt auch eine neuere Veröffentlichung¹³⁰⁾. Die Reaktivität der einzelnen Ringpositionen bestätigt die Natur des Pyrrols als die eines aktivierten Aromaten: Primäre Substitution der 2-Position, anschließend Angriff am 5-Kohlenstoff gefolgt von der weiteren sukzessiven Chlorierung der verbliebenen C-Atome¹²⁸⁾. Pyrrole mit elektronenziehenden Substituenten sind weniger reaktiv und neigen daher auch weniger zu Nebenreaktionen (Polymerisation, Verharzung). Andererseits müssen drastischere Bedingungen angewendet werden, um das Cl-Atom in den Ring einzuführen¹³¹⁾. Die Wahl des richtigen Katalysators und Lösungsmittels erweist sich häufig als ausschlaggebend. Diese Erfahrungen bestätigt auch eine eigene Untersuchung¹⁾ am 2,3,5-Tris(trifluormethylmercapto)pyrrol. Cl_2 unter Katalyse einiger Tropfen $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zeigte sich auch bei tiefen Temperaturen als zu reaktiv: ein komplexes Produktgemisch wurde isoliert. SO_2Cl_2 in Äther hatte zu gering ausgeprägte Chlorierungspotenz: die drei stark desaktivierenden CF_3S -Gruppen (-I,-M-Effekt) ließen nur ca. 5% Umsatz zu. Hojo e.a.¹³²⁾ schlugen SiO_2 (Silicagel) als milden Katalysator für

Chlorierung und Sulfonylierung empfindlicher aromatischer Systeme vor. Anwendung der Methode auf das vorliegende Problem bewährte sich sofort; 21 konnte in guter Ausbeute isoliert werden:

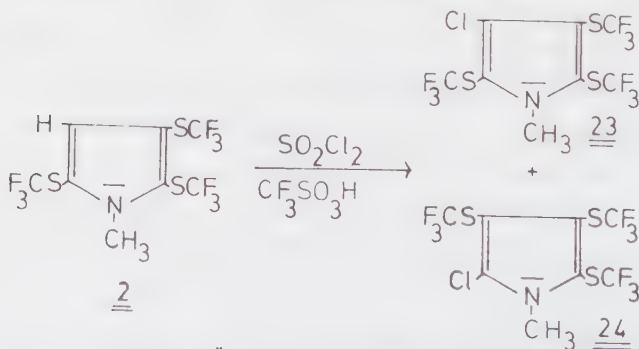


In ähnlicher Weise gelang die Umsetzung des Isomeren

27:



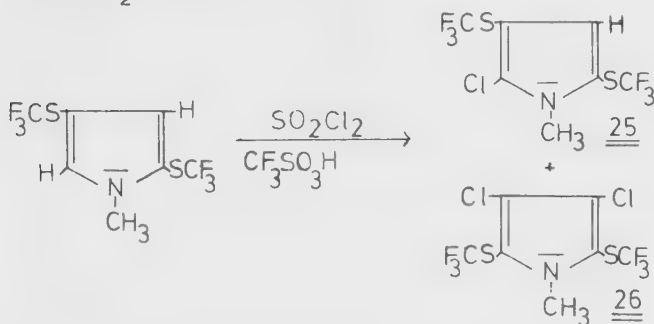
Übertragung des Verfahrens auf das N-Methyl-Derivat des dreifach CF_3S -substituierten Pyrrols (2) (Katalysator $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) liefert ein überraschendes Ergebnis:



Neben dem „normalen“ Produkt 23 wurde ein Isomer 24 ge-

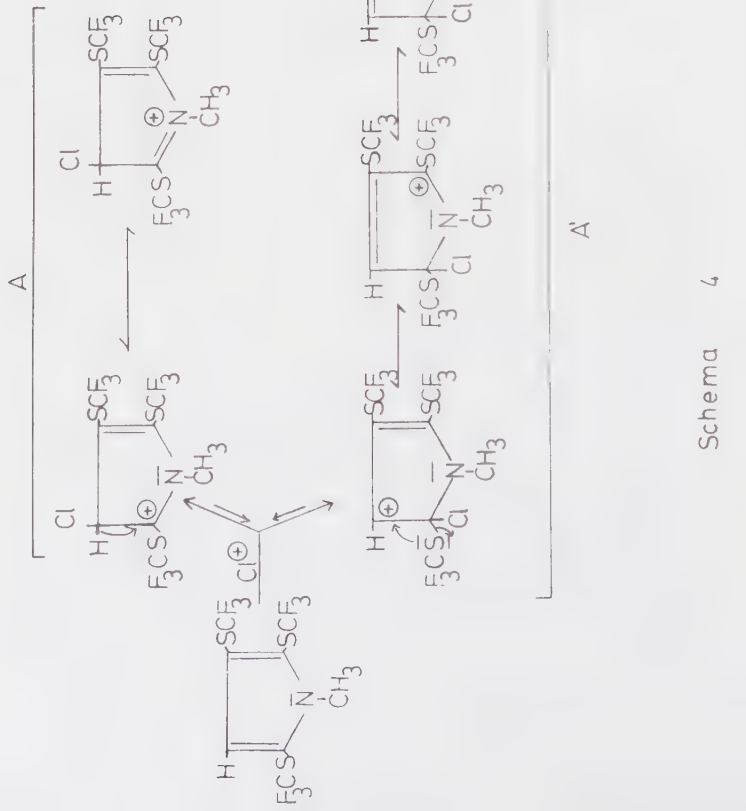
bildet, das offenbar formal durch Vertauschung von Cl und CF_3S an α - und β -Position hervorgegangen war. Der relative Anteil betrug $\underline{23}:\underline{24}\sim 4:1$.

Ähnlich lag die Situation bei der Reaktion des 1-Methyl-2,4-bis(trifluormethylmercapto)pyrrol³⁾ mit SO_2Cl_2 unter SiO_2 -Katalyse:

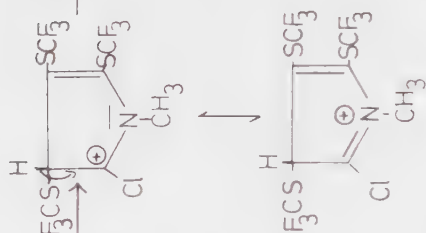
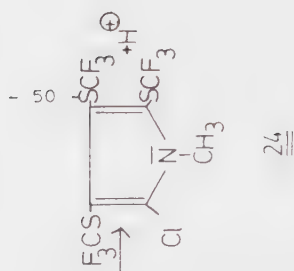


Die Tatsache, daß nebeneinander mono- und dichloriertes Produkt gefunden wurde, verwundert weniger als die Beobachtung, daß offenbar auch hier eine der Verbindungen durch Umlagerung einer CF_3S -Gruppe zustande kommt. 25 und 26 wurden im molaren Verhältnis 3,5:1 isoliert.

Den Versuch einer Deutung der vorliegenden Befunde auf der Basis der Annahme einer intramolekularen Wanderung einer CF_3S -Gruppe gibt Schema 4 wieder. Verbindung 2 wurde hierbei exemplarisch als Substrat ausgewählt; bei der zweifach substituierten Spezies liegen die Verhältnisse analog. Der Angriff des Elektrophils, hier der Einfachheit halber als Chloroniumion formu-



Schema 4

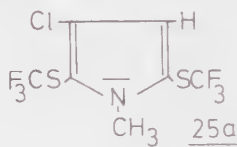


liert, führt in reversibler Reaktion zur Ausbildung des σ -Komplexes, der resonanzstabilisiert ist. Im Falle des Angriffs in der („normalen“) β -Position ist die Formulierung von zwei, bei der Bindung des Chloratoms an die α -Position, geminal zur CF_3S -Gruppe, von drei mesomeren Strukturen möglich. Letzterer Reaktionsweg sollte also begünstigt sein. Andererseits führt im ersten Fall der einfache Verlust eines Protons zum rearomatisierten („normalen“) Produkt. Im zweiten Fall muß zunächst die CF_3S -Gruppe von der zu Chlor geminalen (α -) in die vicinale (β -) Position wandern, bevor durch Protonen-Abgabe das („iso“-) Produkt mit aromatischem Sextett gebildet werden kann.

Angenommen, daß die 1,2-Verschiebung der CF_3S -Gruppe den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt auf diesem Weg darstellt, wird die bevorzugte Bildung des 3-Cl-Produkts verständlich. Auch die umgelagerte, positiv geladene Spezies B ist resonanzstabilisiert. Durch die elektronenrückende Methylgruppe am Stickstoff ist der Stabilisierungseffekt ausgeprägter als bei einem nicht-alkylierten Vertreter. Vorausgesetzt, daß der Übergangszustand der Reaktion $\text{A}^+ \rightarrow \text{B}$ überwiegend Produktcharakter hat, wird die Umlagerung zum besser stabilisierten Produkt schneller verlaufen. Dies erklärt, warum bei den N-H-Pyrrolen keinerlei Umlagerungsprodukte gefunden wurden.

Bei der Bildung von 26 sollte der erste Schritt in

der Chlorierung des Ausgangsprodukts bestehen, das entweder ohne Umlagerung zu 25 abreagiert oder aber eine umgelagerte Verbindung 25a liefert:



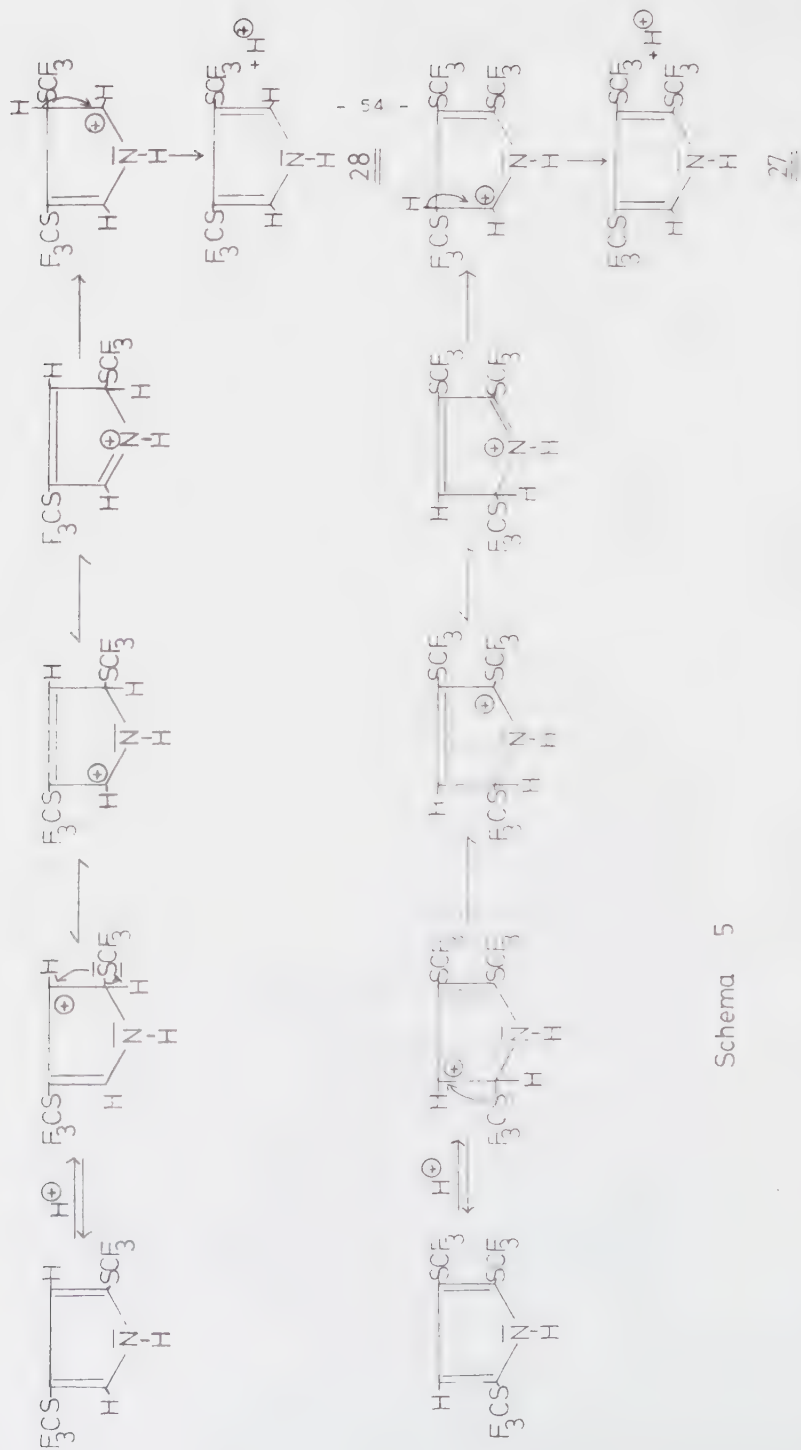
Diese wurde nicht isoliert; im Reaktionsgemisch vorgefunden wurde lediglich das Ergebnis einer weiteren Reaktion mit SO_2Cl_2 : 26.

Weitere Beispiele von 1,2-Verschiebungen der CF_3S -Gruppen fanden sich bei sorgfältiger Analyse der Bildungsreaktionen des „TTP“. Dessen Synthese geht bekanntlich stufenweise vor sich, wobei di- und trisubstituierte Pyrrole jeweils isoliert und unter Katalyse der starken Säure $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ weiter mit CF_3SCl umgesetzt werden³⁾. Bei der Reaktion von 2,4-Bis(trifluormethylmercapto)pyrrol zum 2,3,5-Tris(trifluormethylmercapto)pyrrol wurden die Verbindungen 27 und 28 als Nebenprodukte erhalten, von denen letzterer besonderes präparatives Interesse zukommt. Repräsentiert sie doch das erste Beispiel eines 3,4-disubstituierten Pyrrols, das in direkter Acylierungsreaktion, wenn auch nicht als Hauptkomponente, so doch in Mengen von 5-10 g pro Ansatz entsteht. 3,4-dialkylierte Pyrrole werden in der Literatur lediglich als auf Umwegen (Substitution ge-

eigneter Pyrrol-carbonsäureester und anschließende Decarboxylierung) zugänglich beschrieben¹³³⁾¹³⁴⁾,

Den vorgeschlagenen Mechanismus, der zur Bildung von 27 und 28 führt, beinhaltet Schema 5. Er lehnt sich eng an jenen an, der zur Deutung der Ergebnisse der Chlorierungsreaktionen gewählt wurde; lediglich ist das Elektrophil in diesem Fall ein Proton aus der Säure $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Deren hohe Acidität mag auch eine Erklärung dafür sein, daß hierbei trotz fehlender Stabilisierung einer Resonanzform mit positivem N durch eine Alkylgruppe in der umgelagerten Spezies, die Verschiebung zu beobachten ist. Das große Angebot an H^+ führt zu einer großen stationären Konzentration der entsprechenden σ -Komplexe, sodaß nach genügend langer Zeit trotz einer hohen Aktivierungsschwelle 27 und 28 isoliert werden können.

Substituentenwanderungen an aromatischen Ringen sind kein gebräuchliches Phänomen. Die geeigneten Eigenschaften hierfür scheint die Alkylmercapto-Gruppe, von der russische Autoren¹³⁵⁾¹³⁶⁾ in neuester Zeit ähnliches Verhalten berichteten, mitzubringen. Es ist in diesem Zusammenhang wichtig darauf hinzuweisen, daß der bisher stets streng intramolekular formulierte Reaktionsmechanismus auch intermolekular verlaufen kann. Eintopfreaktionen mit Thiophenderivaten, die entweder nur den Methylmercapto- oder nur den Äthylmercapto-



Schema 5

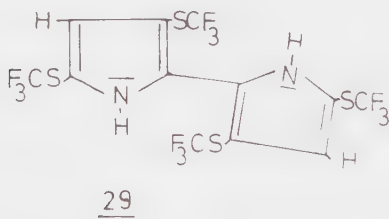
Substituenten tragen, liefern nach Umsetzung im sauren Milieu Kreuzprodukte, welche Wanderungen von RS-Gruppen zwischen den Heteroaromaten-Molekülen als einzige Möglichkeit der Erklärung fordern¹³⁵⁾.

Bei der systematischen Untersuchung der Chlorierung CF_3S -substituierter Pyrrole wurde wiederholt CF_3SCl ^{19}F -NMR-spektroskopisch im Reaktionsgemisch nachgewiesen¹³⁷⁾. Ähnliches Verhalten wurde auch bei der Alkylmercapto-Funktion beobachtet (Abspaltung von RSCl)¹³⁸⁾. Zur Stützung des intramolekularen Reaktionsweges kann jedoch angeführt werden:

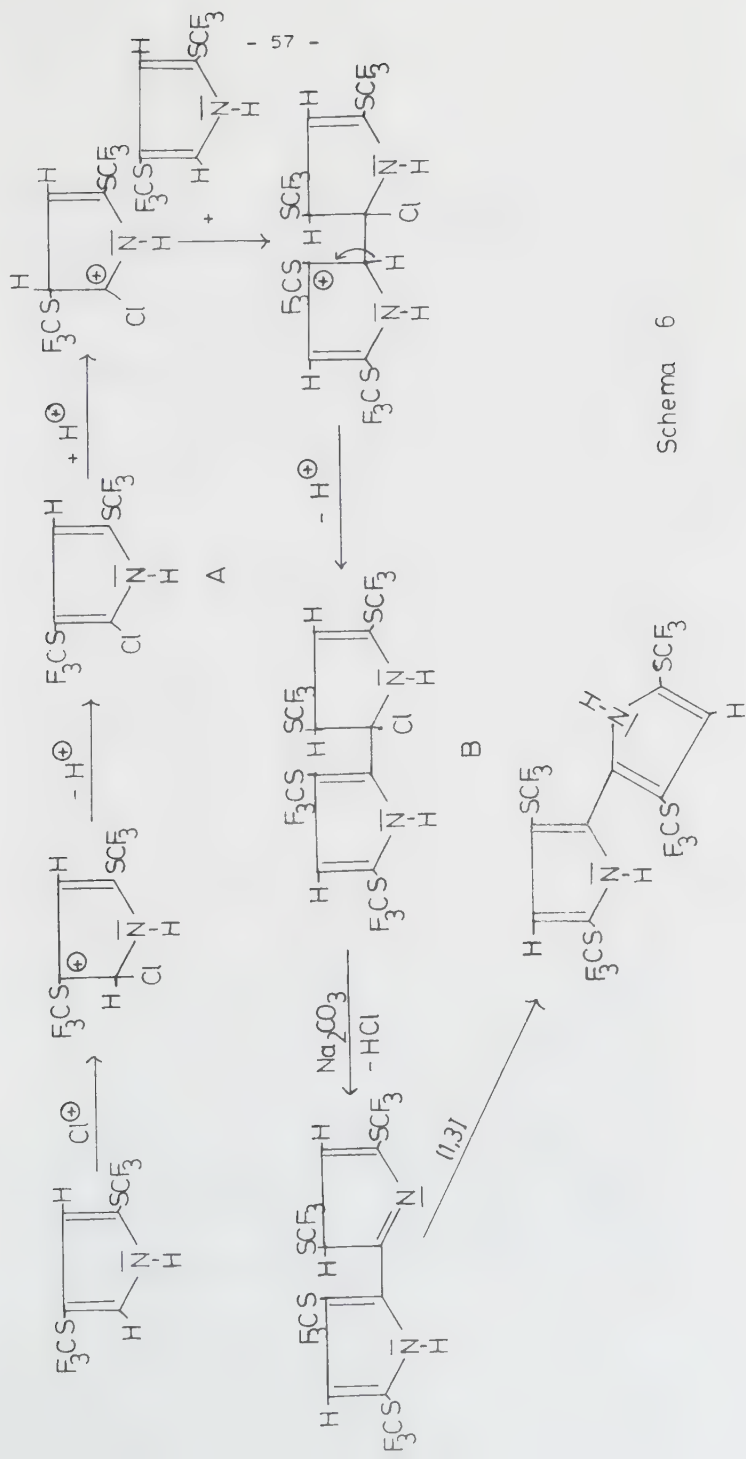
- a) Eine in der Literatur zitierte Untersuchung¹³⁹⁾, die zeigt, daß nur bei kleinen Konzentrationen an Elektrophil der intermolekulare Mechanismus abläuft.
- b) Die geringe Neigung einer perfluorierten Mercapto-Funktion, als voll positiv geladene Abgangsgruppe zu fungieren.
- c) Die Möglichkeit der N-Methyl-Pyrrole, die positive Ladung zu stabilisieren.

Nur in solchen Fällen, in denen sowohl die Fähigkeit des Aromaten zur Stabilisierung der übertragenen positiven Ladung gering als auch die Kombination eines potentiellen CF_3S^+ mit einer entsprechenden negativen Spezies (z.B. mit Cl^- zu CF_3SCl) möglich ist, muß mit Beteiligung des intermolekularen Reaktionsweges gerechnet werden.

Bei der Darstellung des 2,3,5-Tris(trifluormethylmercapto)pyrrols aus dem 2,4-disubstituierten Ring wurde in geringen Mengen (ca. 1% Anteil) ein Feststoff isoliert, der auf Grund umfassender analytischer Daten als das Bipyrrrolyl 29 anzusprechen ist:



Schema 6 zeigt den wahrscheinlichen Weg, der zur Bildung dieses ungewöhnlichen Produkts führt. Der initiale Angriff des Elektrophils Cl^+ führt zur Ausbildung einer chlorierten Verbindung A, die mittlerweile auch in präparativen Mengen aus dem gleichen Edukt und SO_2Cl_2 zur Verfügung steht¹³⁷⁾. Das Auftreten von Chlorierungsreaktionen in einem reinen Sulfonylierungsgemisch nimmt heute, nach Vorlage zweier verschiedener mechanistischer Deutungsvorschläge¹⁾²⁾ nicht mehr Wunder. Nach wie vor muß dabei der Existenz einer „chlorierenden Spezies“ $\text{CF}_3\text{SCF}_3^+$, die sich aus CF_3SCl unter Säurekatalyse in Konkurrenz zur normalen Friedel-Crafts-Acylierung des Aromaten bildet, der Vorrang vor einer „nucleophilen Substitution am positiven Zentrum“²⁾ gegeben werden, welche als nicht allzu wahrscheinlich



Scheme 6

erachtet wird. Analoga zur „chlorierenden Spezies“ wurden wiederholt veröffentlicht und mittlerweile physikalisch-chemisch charakterisiert¹⁴⁰⁾. Die im halotechnischen Maßstab betriebene Synthese von CF_3SCl aus CF_3SSCF_3 und Chlor unter Katalyse von aktivem FeCl_3 ¹⁴¹⁾ deutet in die gleiche Richtung, ebenso wie die Tatsache, daß regelmäßig schwankende Mengen von Disulfan in allen Sulfonylierungsgemischen bei Heteroaromaten-substitutionen beobachtet wurden⁴⁾. - Produkt A reagiert nach Protonierung mit dem im Überschuß vorhandenen Edukt indem es nun seinerseits als Elektrophil auftritt. Nach Abgabe eines Protons resultiert ein Bipyrrölyl B, dessen eine Komponente keine Aromatizität mehr aufweist und in sofern an die wenigen isolierten Pyrrol-Oligomere¹⁴²⁾ bzw. ein Benzoselenophen-Dimeres¹⁴³⁾ erinnert, die alle jeweils aus den Monomeren durch Säurebehandlung entstehen. In beiden Beispielen steht keine geeignete Abgangsgruppe zur Verfügung, deren Austritt das fehlende Doppelbindungsäquivalent zur Wiedergewinnung der Aromatizität liefern würde. Im vorliegenden Fall jedoch wird während des unvermeidlichen schwach basischen Aufarbeitens HCl eliminiert und über eine [1,3]-sigmatrope Verschiebung eines Wasserstoffatoms die Verbindung 29 gebildet. Daß dies in verschwindend geringem Ausmaß geschieht, reflektiert nur den geringen Anteil der „chlorieren-

den Spezies " am Reaktionsgemisch, deren Angriff die Sequenz einleitet, die am Ende zur Bildung von 29 führt. 2,4-Bis(trifluormethylmercapto)pyrrol ist selbst noch zu reaktiv gegenüber CF_3SCl , als daß nennenswerte Mengen $\text{CF}_3\overset{\text{+}}{\underset{\text{Cl}}{\text{S}}}\text{SCF}_3$ gebildet würden. Kenntnis der thermodynamischen und kinetischen Parameter der beschriebenen Reaktion sollten es ermöglichen, die umgelagerten Produkte und das Dimere in größeren Anteilen zu erhalten.

1.2. Selenophen-Verbindungen

1.2.1. Darstellung des Heterocyclus

Selenophen ist im Gegensatz zu Furan, Thiophen und Pyrrol nicht kommerziell erhältlich. Eine günstige Synthese ist deshalb grundsätzliche Voraussetzung für die Beschäftigung mit dieser Verbindung. Die Substanz wurde erstmalig 1927 erfolgreich hergestellt¹⁴⁴⁾. Mittlerweile sind eine Fülle von Darstellungsverfahren entwickelt worden. Tabelle 2 zeigt eine Auswahl von ihnen auf. Hervorzuheben ist besonders die Methode von Gronowitz e.a.¹⁴⁸⁾, die mit Hilfe eines Rohrreaktors hohe Tagesdurchsätze erreicht und auch die Ausgangssubstanz für die vorliegenden Arbeiten lieferte. Bemerkenswert ist ferner eine Halbmikrosynthese des Selenophens¹⁴⁹⁾, die ohne nachfolgende Destillation sehr reines Produkt in hoher Ausbeute ergibt. Ein solches

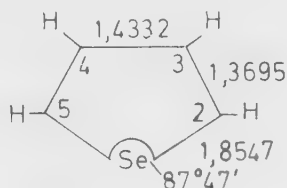
Tabelle 2: Darstellungsmethoden für Selenophen

Ausgangsverbindungen	Reaktionsbedingungen	Ausbeute Produktmenge/Ansatz	Literatur
Acetylen + Selen	350-370°C	35% (bez. auf Selen) ~ 10 g	145)
Furan + H ₂ Se	450°C; Al ₂ O ₃	25%; < 5 g	146)
Acetylen + Selen	475°C; Al ₂ O ₃ (60 mesh)	25%	147)
Acetylen + Selen	450°C; Al ₂ O ₃ (1-3 mm)	58% ~ 200 g/Tag	148)
$[(CH_3)_3Si-C\equiv C-]_2$ + Se + NaBH ₄	H ₂ O/HC(O)N(CH ₃) ₂	60-80% 20-1000 mg	149)
Butadien + SeO ₂	480-500°C Zeolith/Lanthanoxid- Katalysator		150)

Verfahren eignet sich zum Beispiel zur Synthese radioaktiv markierten Selenophens.

1.2.2. Struktur und Theorie der Reaktivität

Magdesieva et al.¹⁵¹⁾ bestimmten die strukturellen Parameter von Selenophen aus Mikrowellenspektren:



Der Ring ist planar, was die Konjugation der π -Elektronen zum aromatischen Sextett gewährleistet. Bemerkenswert ist der kleine Winkel am Selenatom ($<90^\circ$). Nimmt man das Verhältnis der Abstände der C-Atome $d(C_2-C_3)/d(C_3-C_4) = 0,956$ als Maß für die Doppelbindungsdelokalisation und damit für den Grad der Aromatizität¹⁵²⁾, so rangiert dieser Heterocyclus zwischen den beiden Homologen Furan ($0,950$)¹⁵³⁾ und Thiophen ($0,964$)¹⁵⁴⁾. Zwar ist mit diesen auf den Grundzustand der Moleküle bezogenen Zahlen nichts über deren reaktives Verhalten ausgesagt, doch korrespondiert die etwas geringere Aromatizität von Selenophen gemessen an Thiophen zu der größeren Neigung ersterer Verbindung, säurekatalysiert zu polymerisieren bzw. unter

Selenausscheidung zu zerfallen.

Selenophen ist sowohl der elektrophilen als auch der nukleophilen Substitution gut zugänglich⁸⁾. Bei beiden Reaktionstypen zeigt es sich reaktiver als Thiophen. Als Begründung für diesen Unterschied wird der größere Atomradius des Selenatoms angegeben, das somit leichter zu polarisieren („weicher“) ist als der homologe Schwefel und über die Abgabe von p-Elektronen positiv geladene Zwischenstufen, durch die Akzeptorfunktion der freien d-Orbitale Carbanionen stabilisiert⁸⁾. Besonders letztere Behauptung steht in guter Übereinstimmung mit einer ab initio-Berechnung des Selenophen-Moleküls¹⁵⁵⁾, die u.a. zu dem Ergebnis kommt, daß der Beitrag der freien d-Orbitale des Selens mehr beim reaktiven Verhalten des Moleküls als bei dessen Grundzustand liegt.

1.2.3. Reaktionen des Selenophens

Im Folgenden sollen vornehmlich die elektrophilen Substitutionen an Hand einiger Literaturbeispiele behandelt werden um eine Vergleichsbasis für die Umsetzungen der vorliegenden Arbeit zu geben.

a) Halogenierungen:

Die Chlorierung von Selenophen mit elementarem Chlor wurde bereits frühzeitig durchgeführt¹⁴⁵⁾; die Ausbeute an 2-Chlor-selenophen lag bei 70%. Daneben ent-

steht etwas vom 2,5-Dichlorprodukt. Bei Anwendung eines Chlorüberschusses wird letzteres in einer Ausbeute von 50% zugänglich. Senkt man die Temperatur von 50-60°C auf 25°C, verwendet ein Lösungsmittel (Eisessig) und arbeitet unter Lichtausschluß, so läßt sich die Ausbeute auf 95% steigern¹⁵⁶⁾. - Ähnliches gilt für die Bromierung. Ersatz vom elementaren Brom¹⁴⁵⁾ durch ein Gemisch von HOBr und HClO₄ liefert bis zu 90% 2-Brom-selenophen. - Die Jodverbindung läßt sich durch Verwendung eines Metallsalzes - 2-Selenienyl-quecksilberchlorid¹⁵⁷⁾ (aus Selenophen und HgCl₂ analog zur entsprechenden Furan-Verbindung nach Gilman e.a.⁵¹⁾) - und dessen Umsetzung mit J₂ synthetisieren⁸⁾. - 2-Fluor-selenophen schließlich entsteht aus 2-Selenienyl-Lithium und ClO₃F¹⁵⁸⁾.

b) Nitrierung und Sulfonierung

Umsetzung von Selenophen mit HNO₃ in Eisessig liefert die 2-Nitroverbindung in 15% Ausbeute, deren Weiterreaktion mit Nitriersäure führt zu 88% zur 2,4-Dinitroverbindung¹⁵⁹⁾. Die Nitrierung bereits halogenierter Selenophene gelingt auf ähnlichem Wege¹⁵⁹⁾. Auch bei der Sulfonierung werden hohe Umsätze konstatiert (95%)¹⁵⁹⁾. Genaue Untersuchung zur Beeinflussung der Orientierung der Substitution durch bereits im Molekül vorhandenen Gruppen weist Selenophen erwartungsgemäß als einen gegenüber Elektrophilen akti-

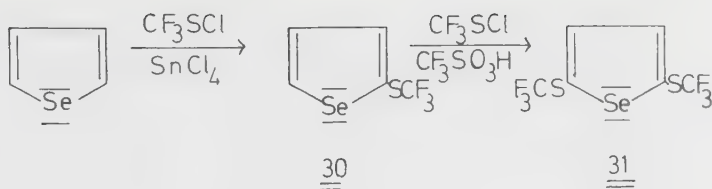
vierten Aromaten aus ¹⁶⁰).

c) Acylierung (Friedel-Crafts-Reaktionen)

Reaktion von Selenophen mit Acetylchlorid unter Katalyse von SnCl_4 liefert die 2-substituierte Verbindung in 42% Ausbeute¹⁵⁷). Die Propionylverbindung entsteht in 36% Ausbeute, die Benzoylverbindung auf dem gleichen Wege nur in verschwindend geringer Menge (< 1%). Wiederum ist bemerkenswert, daß sorgfältige Kontrolle der Reaktionsbedingungen die Ausbeute deutlich steigert. Italienische Autoren¹⁵⁶) isolierten 2-Acetyl-selenophen aus Acetanhydrid in 1,2-Dichloräthan bei Raumtemperatur mit SnCl_4 in 92% Ausbeute; sogar die Trifluoracetylverbindung wurde noch zu 86% zugänglich.

1.2.4. Reaktionen mit CF_3SCl (30, 31)

Die vorstehende Chronologie zeigt, daß bei der Reaktion von Selenophen mit Elektrophilen milde Bedingungen unerlässlich sind. Dies bedeutet die Durchführung der Arbeiten in möglichst großer Verdünnung bei tiefer Temperatur unter Anwendung nicht zu starker Lewis-Säuren¹⁶¹). Entsprechend wurden die Umsetzungen mit CF_3SCl vorgenommen:



Da der -I-Substituent die Neigung zur säurekatalysierten Polymerisation herabsetzt, kann auf der zweiten Stufe mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ als Katalysator gearbeitet werden.

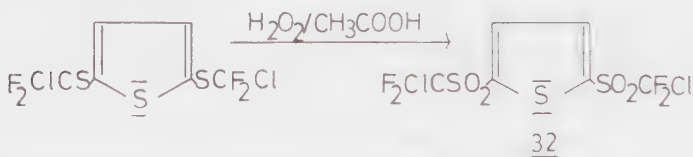
Trotz der gesteigerten Reaktivität des Heterocyclus werden die Ausbeuten der analogen Thiophen-Derivate nicht erreicht. Die Begründung mag in der, verglichen mit einem organischen Carbonsäurechlorid, recht unreaktiven S-Cl-Bindung im CF_3SCl liegen, die eine stärkere Katalyse notwendig macht. Diese ist im Falle des Selenophens aus besagten Gründen jedoch nicht anwendbar. Insofern erinnert dieser Heterocyclus in mancherlei Hinsicht an Furan¹⁾.

1.3. Sonstige Umsetzungen

1.3.1. Oxidation des exocyclischen Schwefels (32)

Darstellung der Trifluormethylsulfonyl-thiophene aus den entsprechenden Sulfonylverbindungen wurde von Hellwig²⁾ mittels Peressigsäure vorgenommen, die in situ aus CH_3COOH und H_2O_2 erzeugt wurde. Eine potentielle Konkurrenzreaktion hierbei ist die Oxidation des Thiophen-Schwefels zum entsprechenden 1,1-Dioxid^{161a)}

Allerdings wurde beobachtet, daß die Anwesenheit elektronenziehender Substituenten die endocyclische Oxidation erschwert^{161a)162)} und bei Vorhandensein eines Alkylthio- oder Arylthiosubstituenten die entsprechende Reaktion selektiv am Substituentenschwefel abläuft¹⁶³⁾¹⁶⁴⁾. Da der -I-Effekt der hier zur Diskussion stehenden Substituenten durch den Ersatz eines Fluoratoms durch Chlor zwar etwas abgeschwächt worden aber doch noch recht ausgeprägt sein sollte, versprach eine Umsetzung des 2,5-Bis(chlordifluormethylmercapto)thiophen gute Erfolgsaussichten:

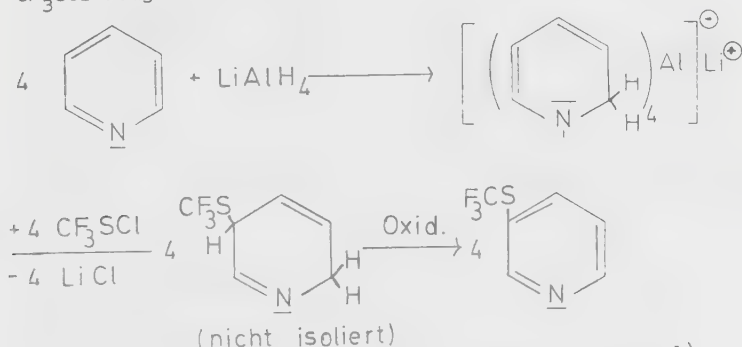


Diese konnten mit der Isolation von 32 in guter Ausbeute bestätigt werden. 32 ist insofern bemerkenswert, als es sich um das erste vollcharakterisierte Derivat dieser Art mit der CClF_2SO_2 -Gruppierung handelt. Vom Grundkörper dieser Verbindungsklasse, dem Sulfensäurechlorid $\text{CClF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$, sind nur wenige Daten berichtet worden¹⁶⁵⁾.

1.3.2. Substitution am Pyridin (33)

Niemann³⁾ war es gelungen, den gegenüber Elektrophilen desaktivierten Heterocyclus Pyridin unter Einsatz eines Metallkomplexes des Aromaten mit CF_3SCl zu

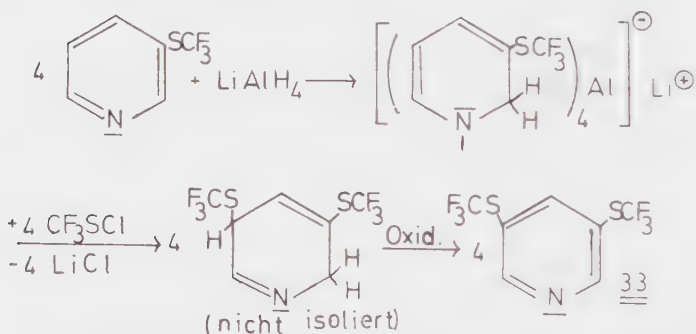
substituieren. Nach einer von Giam und Abbott¹⁶⁶⁾ entwickelten Methode wird Pyridin mit LiAlH_4 zum Tetra-
kis(N-dihydropyridyl)aluminat umgesetzt, das dann mit
 CF_3SCl reagiert:



Im Prinzip handelt es sich um das bekannte Verfahren¹⁾,
durch Erhöhung der Nukleophilie am Aromaten die Reak-
tion mit einem Elektrophil zu erzwingen. Diese erfolgt
in der aktivierten 5-Position. Das intermediär entste-
hende 2,5-Dihydropyridin wird nicht isoliert. Ein Oxi-
dationsprozess unbekannter Natur¹⁶⁷⁾, möglicherweise
eine Autoxidation während der Aufarbeitung, führt zur
Rearomatisierung des Heterocyclus.

Niemann³⁾ hatte bereits die Bildung sehr geringer Men-
gen einer disubstituierten Verbindung massenspektros-
kopisch nachgewiesen. Eine Isolation des Produktes ge-
lang ihm nicht; der bei dieser Gelegenheit gegebene
Strukturvorschlag erwies sich als unrichtig. Auf der
Basis der nunmehr bekannten Konstitution von 33 muß

dessen Bildung als Folgereaktion des monosubstituierten Pyridins verstanden werden:



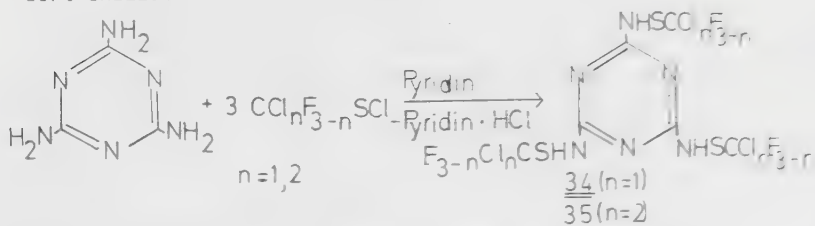
Die partiell negative Ladung am 5-C, welche die Reaktion ermöglicht, wird durch den -M-Effekt der meta-ständigen CF_3S -Gruppe gut stabilisiert, so daß bei Steigerung der LiAlH_4 - und CF_3SCl -Konzentration noch höhere Umsätze zu 33 realisierbar sein sollten.

Es erscheint in diesem Zusammenhang erwähnenswert, daß sowohl 3- CF_3S -Pyridin¹⁶⁸⁾ als auch das 2-Isomere¹⁶⁹⁾, mittlerweile durch nukleophile Substitution aus entsprechenden Halogenderivaten mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2/\text{Cu}$ bzw. CuSCF_3 zugänglich wurden.

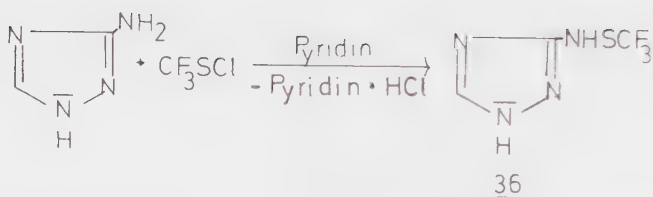
1.3.3. Sulfonylierung am exocyclischen Amino-Stickstoff (34, 35, 36, 37)

Für die Darstellung der Verbindungen 34, 35 und 36 gibt es eine Fülle von Vorbildern⁶⁵⁾. Dies erklärt sich aus der Bedeutung, die das Strukturelement

$N\text{-SCF}_n\text{X}_{3-n}$ hauptsächlich im Pflanzenschutz erlangt hat (vgl. Kapitel 3). Speziell für 34 und 35 bietet sich der Vergleich mit dem CF_3S -Homologen¹⁴⁾ an. Die Bildung lehnt sich deswegen an das eine der beiden dort skizzierten Verfahren an:



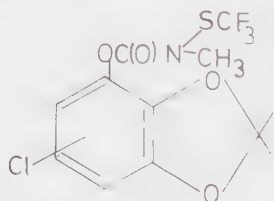
Da die Ausgangssubstanz Melamin kommerziell gut erhältlich ist, wurde auf die Anwendung des anderen Verfahrens - Reaktion des Sulfensäurechlorids mit Cyanamid und basische Cyclisierung des entstandenen Chlorformamidin-Derivats - verzichtet. Bemerkenswert ist bei dieser Reaktion die geringe Ausbeute, verglichen mit dem CF_3S -Derivat (26 bzw. 28% gegenüber 70%). Ebenso wie in der Heteroaromaten-Chemie¹⁴⁾²⁾³⁾ macht sich die Abnahme der Reaktivität der S-Cl-Bindung mit zunehmendem Chlorgehalt der R_f -Gruppe sowie die zunehmende Neigung zu Nebenreaktionen mit der Base Pyridin bemerkbar. Die gescheiterte Darstellung eines perchlorierten Derivats zeigt die Extrapolation dieses Trends. - Auch die Bildung des Triazols-Derivats 36 kann unter dem skizzierten Reaktionstyp subsumiert werden:



Bei der Umsetzung eines für den Pflanzenschutz bedeutsamen Carbamats mit CF_3SCl wurde auf eine Analog-



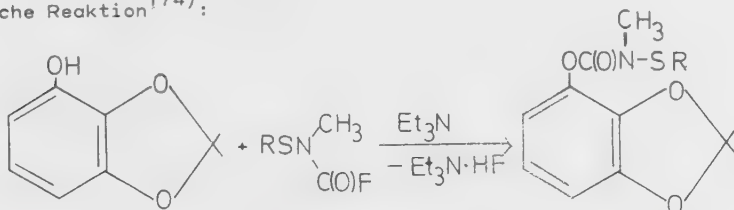
vorschrift der Patentliteratur¹⁷⁰⁾¹⁷¹⁾ zurückgegriffen. Bemerkenswert für diese „Routinereaktion“ ist die Bildung eines Chlorsubstitutionsprodukts in ca.



30% Anteil am Produktgemisch. Letztere Verbindung wurde nicht rein isoliert; ihre Struktur jedoch steht aufgrund von spektroskopischen Befunden (^{19}F -, ^1H -NMR, MS) außer Zweifel. Lediglich der Substitutionsort des Cl am Benzolkern konnte aus den erhaltenen Daten nicht eindeutig festgelegt werden. Die Bildung eines

solchen Derivats verwundert nach Studium von Erörterungen¹⁾ betreffend die Reaktionsvorgänge in Gemischen aus Sulfensäurechloriden und Säuren oder Basen (hier: Pyridin) nicht allzusehr. Die chlorierende Potenz des Gemischs kann in diesem Fall sowohl auf die „chlorierende Spezies“ $\text{R}\overset{+}{\text{S}}\overset{\text{Cl}}{\text{S}}\text{R}$, für die sich in neuerer Zeit die Literaturhinweise verdichten^{171a)172)}, als auch auf das Pyridin-Chlor-Addukt¹⁾¹⁷³⁾ zurückgehen. Letzteres zeigt sogar die Fähigkeit, intramolekulare Chlorierungen vorzunehmen (Bildung von 2-Chlor-pyridin)¹⁷⁴⁾.

Geht man zur Darstellung von 37 vom entsprechenden Carbamidsäurefluorid aus, so ergibt sich folgende, bei der Bildung derartiger Verbindungen sehr gebräuchliche Reaktion¹⁷⁴⁾:

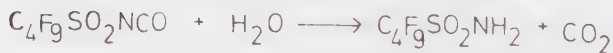
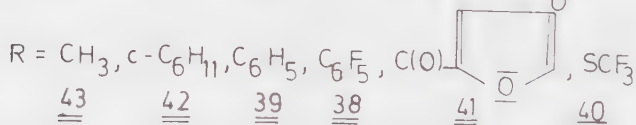
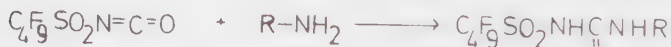


Da jedoch das Carbamat besser zugänglich war, wurde die Synthese in der zuerst beschriebenen Art und Weise durchgeführt.

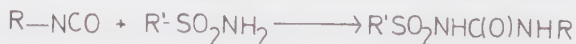
1.3.4. Harnstoff-Derivate(38, 39, 40, 41, 42, 43)

Die Umsetzung der Isocyanate $\text{R}_f\text{SO}_2\text{NCO}$ ($\text{R}_f = \text{C}_4\text{F}_9$, C_8F_{17}) mit flüssigem Ammoniak liefert die entsprechenden Harnstoffe $\text{R}_f\text{SO}_2\text{NHC(O)NH}_2$ durch Addition an die N-C-

Doppelbindung in nahezu quantitativ verlaufender Reaktion¹⁾. Ersetzt man Ammoniak durch ein primäres Amin (Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Perfluoraryl) oder ein Amid (der Perfluormethansulfensäure oder der Furan-carbonsäure), so erhält man in ähnlicher Weise die N,N'-substituierten Harnstoffe, wie analog bereits für CF_3NCO in der Patentliteratur¹⁷⁶⁾ veröffentlicht wurde. Die durchweg hohen Ausbeuten, unabhängig von der Art des Substituenten an der NH_2 -Komponente (Alkyl oder Acyl), reflektieren die hohe Reaktivität der Isocyanate. Diese ist in der Tat so ausgeprägt, daß die Hydrolyse mit der Feuchtigkeit der Luft in einer Konkurrenzreaktion zum Sulfonamid führt, welches nur schwer vom Harnstoff abzutrennen ist:

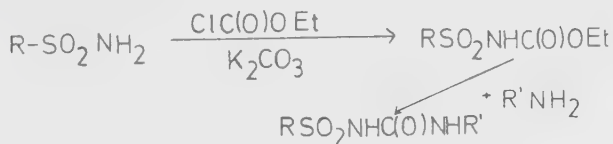


Die Bildung von Sulfonylharnstoffen wird in der Literatur¹⁷⁷⁾ auch über den umgekehrten Weg beschrieben:



Die katalytische Wirkung von AlCl_3 liegt wahrscheinlich in der Polarisierung der N-C-Bindung. Eine wei-

tere Darstellungsreaktion älteren Datums¹⁷⁸⁾ ist von zweistufiger Art:



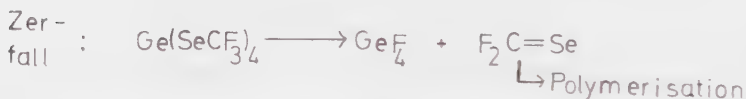
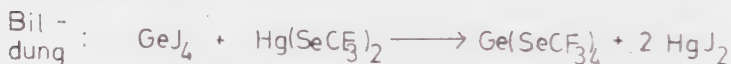
Der erste Reaktionsschritt erinnert an die vergeblichen Versuche¹⁾, 41 indirekt aus C₄F₉SO₂NHC(O)NH₂ und Furan-carbonsäurechlorid herzustellen.

Da mit den Perfluoralkylsulfonylisocyanaten nach Behrend¹⁷⁹⁾ eine relativ leicht zugängliche, hochreaktive Verbindungsklasse gegeben war, erübrigte sich die Verwendung des inversen bzw. des mehrstufigen Syntheseweges.

1.3.5. (CF₃Se)₄Ge (44)

Vongehr¹⁸⁰⁾ gelang die Reindarstellung des (CF₃Se)₄Si nicht. Er begründete die leichte Zersetzlichkeit der Substanz mit der sterischen Hinderung der vier CF₃Se-Gruppen wegen des relativ kleinen Radius des Siliziumatoms. Diese führt zu einer Schwächung der Silizium-Selen-Bindung; Abspaltung einzelner CF₃Se-Gruppen oder des Diselans CF₃SeSeCF₃ sind somit bereits „präfiguriert“. Der geringfügig größere Radius des Germaniumatoms (1,22 Å gegenüber 1,17 Å beim Si¹⁸¹⁾) erklärt die etwas größere Stabilität der Verbindung 44. Diese reicht aus, um saubere Proben aus GeJ₄ und

$(CF_3Se)_2Hg$ zu Meßzwecken herzustellen; innerhalb von wenigen Wochen bei Raumtemperatur vertieft sich jedoch die ursprünglich schwachgelbe Farbe der Verbindung, und Feststoffausscheidung wird beobachtet. Der Base-Peak im Massenspektrum - F_2CSe - deutet die Richtung des thermischen Zerfalls an.



Analoge Substanzen $(CF_3Se)_nGeH_{4-n}$ wurden in neuester Zeit auf ähnlichem Wege hergestellt¹⁸²⁾. Über eine Totalsubstitution ($n=4$) ist jedoch nicht berichtet worden.

2. Pharmakologie

Verbindungen mit Perfluorhalogenmethylmercapto-Substituenten und Perfluoralkylsulfonyl-harnstoffe zeigten im biochemischen Primär-Screening eine Fülle interessanter Aktivitäten in überproportionalem Maße, gemessen an der vergleichsweise geringen Zahl der getesteten Substanzen. Die Wirksamkeiten betreffen im allgemeinen den Stoffwechsel des Testindividuum: Senkung des Plasma-Cholesterin- und des Triglycerid-Spiegels sowie der allgemeinen Lipid-Werte. Daneben wurden teilweise ausgeprägte anorexigene Eigenschaften beobachtet. Diese Ergebnisse rechtfertigen das große Interesse an dieser Stoffklasse, das teilweise auch die Motivation für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit abgab.

2.1. Senkung des Plasma-Cholesterins und der Triglyceride¹⁸³⁾¹⁸⁴⁾¹⁸⁵⁾

2.1.1. Lipide, Triglyceride, Cholesterin¹⁸⁶⁾, Lipoproteine

Die heterogene Gruppe der Lipide wird durch das gemeinsame Merkmal der lipophilen Gruppen und der dadurch bedingten guten Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln sowie der Unlöslichkeit in Wasser gekennzeichnet.

In einer Klassifizierung sind aus aktuellem Interesse besonders hervorzuheben:

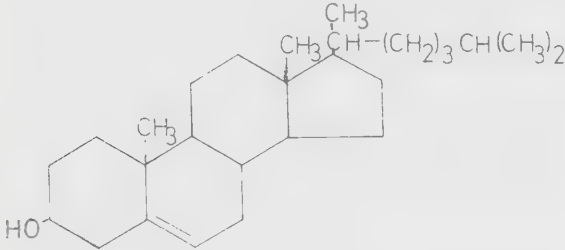
- die Neutralfette oder Triglyceride: Fettsäure-ester des Glycerins
- die Steroide, zu denen Cholesterin gehört: Derivate des Cyclopentanoperhydrophenanthrens

Daneben sind Glycerinphosphatide, Sphingolipide und Carotinoide zu nennen.

Lipoproteine sind Komplexe aus Lipiden und Protein. Durch die auf diese Weise gegebene Trennung lipophiler und hydrophiler Bezirke in einer Einheit tragen diese Verbindungen zur „Substrukturierung“ der Zelle bei, die eine Selektivität der Stoffwechselprozesse ermöglicht. Andererseits werden Triglyceride und Cholesterin im Blut in Form von „Fettropfen“ (Chylomikronen) oder als Lipoprotein transportiert. Nach ihrer Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge unterscheidet man VLD(very low density)-, LD(low density)- und HD(high density)-Lipoprotein. Der Anteil an Triglyceriden und Cholesterin in den genannten Fraktionen ist sehr unterschiedlich. Chylomikronen und VLDL sind besonders reich an Triglyceriden, LDL enthält viel Cholesterin. Mit der Nahrung aufgenommene Fette werden in den Chylomikronen transportiert; Lipoproteine sind die „posthepatische Transportform“ der Triglyceride. Lipo-

lyse des Fettgewebes und Neusynthese führen zum Auftreten der freien Fettsäuren im Plasma.

Cholesterin wurde erstmalig 1815 von Chevreul¹⁸⁷⁾ aus Gallensteinen isoliert. Die Struktur wurde nach



vielen Irrwegen 1932 von Rosenheim und King bzw. Wieland und Dane geklärt¹⁸⁸⁾. Der tierische Organismus ist zur Biosynthese von Cholesterin befähigt. Prinzipiell erfolgt der Aufbau aus Isopren-Einheiten; die aktivierten Formen dieser Verbindungen sind Isoprenyl- und Prenyl-pyrophosphat. Deren Kondensation ergibt Geranyl-pyrophosphat, ein Monoterpen-Derivat. Der weitere Weg führt über Squalen und Lanosterin zum Cholesterin. Der Überwiegende Teil(ca. 1g/Tag) wird vom menschlichen Körper auf diesem Wege synthetisiert; mit durchschnittlicher Nahrung werden ca. 0,3g pro Tag aufgenommen¹⁸⁹⁾. Die Ausscheidung erfolgt zu 88% als Gallensäure, der Rest wird durch Darmbakterien in Koprosterin überführt¹⁸³⁾. - Die körpereigene Cholesterin-Biosynthese unterliegt einem komplizierten Rückkopplungsmechanismus, der bei großer

alimentärer Zufuhr (aus tierischer Nahrung) regulierend eingreift.

2.1.2. Hyperlipidämien und deren Therapie

Die Bedeutung des Cholesterins in der Ätiologie von Coronarerkrankungen ist statistisch etabliert. Trotz der genannten Regelungsmechanismen kommt es bei großem Nahrungsangebot an Fetten aus gesättigten Fettsäuren und Cholesterin zur Ausbildung von Hyperlipidämien, von denen mindestens sechs (primäre), teilweise erblich bedingte Haupttypen unterschieden werden¹⁸⁴). Wenigstens vier Vertreter sind durch einen zu hohen Blutserumspiegel speziell des Cholesterins gekennzeichnet: Hypercholesterinämie. Ablagerung überschüssiger Lipide in den Arterien liefert arteriosklerotische Plaques, in denen sich die Komponenten mit der Zeit verändern (Alterungsprozeß; „Verkalkung“).

Im Extremfall ist der Verschluß der Arterie die Folge. Das große Interesse an dem gesamten Fragenkomplex erklärt sich aus der Tatsache, daß Herz- und Kreislauferkrankungen mittlerweile zur Morbiditäts- und Mortalitätsursache „Nummer Eins“ geworden sind.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß ein therapeutischer Weg in diätetischen Maßnahmen besteht. Senkung der Gesamtfettzufuhr auf 40% des Normalwertes, über-

wiegender Anteil an ungesättigten Fettsäuren, weitgehender Verzicht auf Nahrungsmittel tierischen Ursprungs sind notwendige aber drastische Maßnahmen, welche die Mitarbeit des Patienten in Frage stellen. Dies, sowie die erwünschte Verstärkung der diätetischen Behandlung macht die Konzeption entsprechender Pharmaka erstrebenswert, die eine Senkung des Lipid-Spiegels im Blut zustande bringen.

Unter den mehr oder weniger handelsüblichen Präparaten können zwei Gruppen unterschieden werden:

a) Präparate, welche die Resorption des Cholesterins im intestinalen Trakt hemmen.

- Sitosterine sind pflanzliche Steroide, dem Cholesterin verwandt. Sie hemmen in hohen Dosen die Cholesterin-Resorption aus der Nahrung und der Galle.

- Cholestyramin ist ein basisches Ionenaustauscherharz, das, selbst nicht resorbiert, organische Säuren, vor allem Gallensäuren, bindet und deren Ausscheidung beschleunigt. Auf diesem Wege wird der Cholesterin-Katabolismus erhöht.

- Neomycin, ein Aminoglykosid-Antibiotikum. Die notwendigen hohen Dosen und das ausgeprägte Toxizitätsrisiko machen die Applikation problematisch.

b) Präparate, welche den Lipid-Stoffwechsel beeinflussen.

- Nicotinsäure wirkt antilipolytisch. Der Serumspie-

gel an freien Fettsäuren wird herabgesetzt und eine Verminderung der VLDL und der LDL registriert. Die erforderliche hohe Dosierung verursacht jedoch Nebenwirkungen.

- Dextrothyroxin, das D-Isomere eines Schilddrüsenhormons, beschleunigt den Cholesterin-Katabolismus stärker als dessen Biosynthese. Der Effekt ist so ausgeprägt wie bei der L-Form, doch beträgt die Wirkung auf die Herzfrequenz und den Sauerstoffverbrauch nur einen Bruchteil.

- Clofibrat war das wohl am meisten versprechende Pharmakon. Es hemmt die Cholesterin-Synthese in der Leber und wirkt in noch stärkerem Maße auf den Triglyceridspiegel.

Bei nahezu allen aufgeführten Präparaten ist die therapeutische Breite zwischen Wirkung und Toxizität schmal. Nebenwirkungen sind obligatorisch. Aus diesem Grunde wurde die bis dato wirksamste Verbindung - Clofibrat - kürzlich aus dem Handel gezogen.

2.1.3. Testergebnisse

Aus den Gesichtspunkten des vorhergehenden Kapitels erklärt sich die Bedeutung potentieller Pharmaka zur Bekämpfung der Hyperlipidämien. Die in einer früheren Arbeit synthetisierten Harnstoffderivate¹⁾ (Tabelle 3) und R_FS-substituierten Enamine¹⁾ (Ta-

belle 4) zeigen teilweise hervorragende Aktivitäten bei der Senkung der Blutfettwerte. Die Übersichten veranschaulichen diesen Befund.

Um die Auswirkung der Derivatisierung an der NH_2 -Gruppe der Harnstoffe zu untersuchen, wurden entsprechende Verbindungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellt, und 38, 39, 40 und 42 zu medizinischen Untersuchungen herangezogen. Zur Abklärung des Einflusses der Harnstoff-Gruppierung wurden auch analoge Sulfonamide in die Testreihen einbezogen. Schließlich wurde noch die Kettenlänge des Perfluoralkyl-Rests verändert. Tabelle 3 zeigt folgende Trends:

a) In der Reihe der reinen R_fSO_2 -Harnstoffe liegt das Maximum der Aktivität bei $\text{R}_f=\text{C}_8\text{F}_{17}$. Nach Aussage von Experten handelt es sich um ein ungewöhnlich potentes Präparat.

b) Erhöhung der Hydrophilie (Ammonium-Salz) liefert eine nur geringfügige Wirkungssteigerung bei einer ansonsten nahezu unwirksamen Verbindung. Das Ergebnis erscheint nicht signifikant.

c) Die Harnstoff-Gruppe ist für das biochemische Wirkungsspektrum essentiell. Ersatz durch NH_2 führt zu drastischer Reduzierung bzw. zum Verschwinden der Aktivitäten. Außerdem steigt die Giftigkeit.

d) Funktionalisierung der freien NH_2 -Gruppe des Harnstoffs (38, 39, 40, 42) führt zu keiner ausgepräg-

ten Verbesserung der an sich geringen Aktivitäten der Stammverbindung. Die Giftigkeit wird jedoch erhöht. Derivatisierung an dieser Stelle liefert somit keine brauchbaren Präparate. Eine Übertragung auf den C_8F_{17} -Harnstoff ist deswegen nicht angezeigt.

Sofern man in der Reihe der Enamine bei nur drei Vertretern von einem Trend sprechen kann, zeigt sich bei der $CClF_2$ -Verbindung ein deutliches Maximum der Wirkung. Sowohl die höher fluorierte als auch die höher chlorierte Substanz ist weniger aktiv, wobei erstere (CF_3S-) am schlechtesten abschneidet.

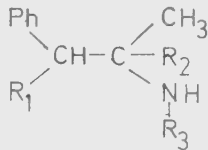
2.2. Anorexigene (appetitzügelnde) Pharmaka¹⁸⁴⁾¹⁸⁵⁾

Auf die Bedeutung diätetischer Maßnahmen bei der Therapie der Hyperlipidämien wurde im Rahmen des vorhergehenden Kapitels bereits hingewiesen. Da dies im Klartext die deutliche Einschränkung der zugeführten Nahrungsmittelmenge bedeutet, versteht sich das Interesse an den Anorektika, für die damit eine manifeste medizinische und nicht lediglich eine nur kosmetische Basis existiert.

2.2.1. Natur und Wirkungsweise bereits bekannter Appetitzügler

Die zur Behandlung der Adipositas angewandten Medikamente gehören in die Gruppe der indirekt wirkenden Sympathomimetika, die in der Lage sind, die Blut-

Hirn-Schranke zu überwinden. Im Zentralnervensystem stehen erregende Wirkungen im Vordergrund: Stimulation von Konzentrationsfähigkeit und Leistungsbereitschaft, Unterdrückung der Müdigkeit. Die appetitzügelnde Komponente wird wahrscheinlich über ein Zentrum im Hypothalamus aktiv. Von der chemischen Struktur her ist allen Präparaten das 2-Amino-phenyl-propyl-Strukturelement zu eigen:



Durch Variation der Reste $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$, entstehen konstitutionell recht unterschiedliche Verbindungen wie Amphetamin ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$), Ephedrin ($\text{R}_1 = \text{OH}, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{CH}_3$), Methylphenidat ($\text{R}_1 = \text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$; R_2, R_3 Bestandteil eines Piperidin-Rings), Fenetyllin ($\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{Theophyllin}$) u.a.m.

Von Bedeutung ist, daß nach spätestens 6-8 Wochen in jedem Fall ein Toleranzeffekt auftritt, der dazu führt, daß der Patient zu seinen alten Eßgewohnheiten zurückkehrt. Nebenwirkungen, wie pulmonale Hypertonie mit Todesfolge führten dazu, daß ein Präparat aus dem Handel gezogen wurde. Psychische Abhängigkeit beim länger dauernden Gebrauch hat schließlich bewirkt, daß einige Präparate in das Betäubungsmittelgesetz einbe-

zogen wurden, und die Applikation der gesamten Gruppe als Anorektika fragwürdig erscheint.

2.2.2. Testergebnisse

Sowohl die bereits wegen ihrer cholesterinsenkenden Aktivitäten besprochenen Gruppen der Harnstoff-derivate¹⁾ und der Enamine¹⁾, als auch zahlreiche der Thiophen²⁾ und Pyrrol-Derivate³⁾ früherer Arbeiten und der vorliegenden Ausführungen zeigten ausgeprägte anorexigene Eigenschaften.

Tabelle 5 gibt die entsprechenden Daten für die Harnstoff-Derivate und die Sulfonamide wieder. Die im Zusammenhang mit der lipidsenkenden Aktivität (Tabelle 3) gemachten Feststellungen können bestätigt werden. Die C_8F_{17} -Gruppe erweist sich kleineren Resten gegenüber als weit überlegen; Derivatisierung des NH_2 (lipophil oder hydrophil) erbringt keine signifikante Verbesserung.

Tabelle 6 zeigt, daß die appetitzügelnden Eigenschaften der R_fS -substituierten Enamine uneinheitlich sind und von einem Experiment zum anderen schwanken. Bei der hoffnungsvollsten Substanz (CF_3S -Derivat) wurde gefunden, daß noch zuviele Applikationen erforderlich sind.

In Tabelle 7 (Pyrrol-Derivate) kann als genereller Trend festgehalten werden, daß die Aktivität bei zu-

sätzlicher Einführung anderer Substituenten neben der $\text{CCl}_n\text{F}_{3-n}\text{S}$ -Gruppe steigt (CH_3 , $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$, anellierter Benzolring). Besonders günstig wirkt sich die Methylierung am Stickstoff aus: ausgeprägte Wirkung bei niedriger Toxizität.

Tabelle 8 faßt die getesteten Thiophen-Derivate bezüglich ihrer appetitzügelnden Wirkung zusammen. Durch die systematische Variation der Substituenten lassen sich interessante Struktur-Wirkungskorrelationen ableiten.

- a) Der Fluorgehalt des RS-Substituenten ist *conditio sine qua non*: das CH_3S -Derivat ist so gut wie unwirksam, das CCl_3S -Derivat liefert uneinheitliche Ergebnisse.
- b) Die R_fS -Gruppen müssen in α -Position angebracht sein; dies zeigen die wenig überzeugenden Ergebnisse der beiden letzten Vertreter in der Tabelle.
- c) Eine weitere Bedingung ist die Disubstitution (2,5). Monosubstituierte Derivate sind zu toxisch und wenig wirksam.
- d) Ein Maximum der Aktivität wird beim Bis- CClF_2S -Derivat erzielt, das ungewöhnlich gute Screening-Ergebnisse liefert. Die Verbindung mit zwei CF_3SO_2 -Gruppen folgt mit geringem Abstand. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Kombination dieser Effekte. Zu diesem Zweck wurde Verbindung 32 synthetisiert. Das Ergebnis überzeugte jedoch nicht:

32 zeigt schlechtere Wirkung als jede einzelne der beiden vorgenannten Substanzen. Hierin liegt ein Lehrbeispiel. Die Additivität von Aktivitäten ohne Kenntnis des Wirkungsmechanismus erweist sich als unbrauchbare Hypothese.

2.3. Langzeituntersuchungen

Bezüglich ihrer Wechselwirkungen mit dem Stoffwechsel des Versuchstiers hatten zwei der getesteten Verbindungen überragende Bedeutung erlangt: Heptadekafluor-octyl-sulfonylhornstoff¹⁾ und Bis(chlordifluormethyl-mercapto)thiophen²⁾. Beide zeigten Mehrfachaktivitäten: für den Harnstoff wurden die lipidsenkenden und anorexigenen Wirkungen in Tabelle 3 und 5 zahlenmäßig erfaßt; das Thiophen zeigt zusätzlich zu der Appetitzüglereigenschaft (Tabelle 8) ebenfalls eine günstige Beeinflussung des Cholesterinspiegels (46/70 bei 300 µg Dosis an der gefasteten Ratte). Die akut sehr geringe Toxizität machen beide Substanzen noch interessanter.

Ein Präparat, das zur Therapie von Stoffwechselleiden eingesetzt werden soll, muß jedoch im Gegensatz zu vielen anderen Gruppen von Pharmaka (Antibiotika, Cytostatika) über lange Zeiträume hinweg verabreicht werden. Vorbedingung für die Marktreife eines Produkts ist die geringe Giftigkeit nicht nur bei einmaliger

Applikation, sondern über große Perioden. Diesbezügliche Untersuchungen wurden angestellt und sind in den Tabellen 9 und 10 zusammengefaßt. Die daraus berechnete Letaldosis am 20.Tag (10 Tage nach der 10. Verabreichung) beträgt für den Harnstoff $LD_{50} = 140 \pm 20$ mg/kg p.o. (Mäuse) und für das Thiophen $LD_{50} = 430 \pm 100$ mg/kg p.o. (Mäuse). Analoge Versuche an Ratten zeigen, daß für diese Spezies die entsprechenden LD_{50} -Werte noch ungünstiger liegen.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, daß beide Verbindungen bei zehntägiger Applikation um den Faktor 10-20 giftiger werden. Es liegt ein typischer Fall kumulativer Toxizität vor, der zeigt, wie wenig aussagekräftig die akute Toxizität für die Verwendbarkeit eines potentiellen Pharmakons ist.

In dieser Beziehung erwiesen sich sowohl der Harnstoff als auch das Thiophen als ungeeignet, da die therapeutische Breite zu gering ist. Die Deutung dieses Verhaltens ist zur Zeit nicht möglich, da jegliche Vorstellungen über die Wirkungsweise dieser Stoffe fehlen. Detaillierte Metabolitenstudien mit radioaktiv markiertem Material sollten hier weiterhelfen. Derartige Untersuchungen erscheinen sinnvoll, da sie darüber Aufschluß versprechen, ob die pharmakologischen Basen von Toxizität und Aktivität getrennt sind und in welche Richtung sich zukünftige Untersuchungen zu bewegen haben.

Tabelle 3 : Lipidsenkende Aktivitäten von Hornstoff-Derivaten und Sulfonamiden
(unbehandeltes Tier = 100; LD₅₀ in mg/kg Körpergewicht)

Verbindung	LD ₅₀	Dosis (µg p.o.)	Gefästete Ratte				Gefütterte Ratte	
			Plasma- Tri- glyceride	Plasma- Choleste- rin	Plasma- Tri- glyceride	Plasma- Choleste- rin	Plasma- Tri- glyceride	Plasma- Choleste- rin
C ₁₇ H ₁₇ -H. + 11)	2500	300	45	32	9	24		
		100	44	39	44	62		
		30	65	78	76	80		
C ₃ -H ₃ + 10)		1000			99	107		
		300	115	108	76 39	88 100		
C ₃ -H ₃ ; NH ₂ + 10)	2500	300	84	95	39 96	94 96		
		100			96 86	99 100		
C ₄ F ₉ -H. + 11)	5000	300	79	93	79 87 83	100 112 92		
	1250	300	80	75	50 116	86 92		
	625	100	53 70	108 128	54 60	107 108		
	625	100	98	84	85	101		
	1250	100	81	76	116	99		

Tabelle 3 (Fortsetzung):

Verbindung	LD ₅₀	Dosis (µg p.o.)	Gefastete Ratte			Gefütterte Ratte		
			Plasma- Tri- glyceride	Plasma- Choleste- rin	Plasma- Tri- glyceride	Plasma- Tri- glyceride	Plasma- Choleste- rin	Plasma- Choleste- rin
C ₄ F ₉ -Amid ⁺)	312	100	107	111	102	102	103	
CF ₃ -Amid ⁺)	1250	300	230	222	102	102	207	
C ₈ F ₁₇ -Amid ⁺)	2500	100	70	48	30	30	79	

+) Es bedeuten: R_f-H. ≡ R_f-SO₂NH(CO)NH₂; NH₄⁺ ≡ dessen Ammoniumsalz; R_f-Amid ≡ R_fSO₂NH₂

o) H. Pauling, Hoffmann-La Roche AG, Basel, unveröffentl. Ergebnisse

Tabelle 4 : Lipidsenkende Aktivitäten von Enamin-Derivaten (unbehandeltes Tier =100)
 LD_{50} in mg/kg Körpergewicht)



R _f	LD ₅₀	Dosis (μg p.o.)	Gefastete Ratte				Gefütterte Ratte		
			Plasma- Tri- glyceride	Plasma- Choleste- rin	Plasma- Tri- glyceride	Plasma- Choleste- rin	LDL- Choleste- rin	HDL- Choleste- rin	
CF ₃ S	5000	300	64 60	47 72	50 103	69 95	86 136	59 79	
CF ₂ Cl	2500	300	30 24	25 30	61 89	49 70	73 99	35 59	
CFCl ₂	5000	300	27 63	31 49	82 119	83 86	93 145	61 78	

Tabelle 5 : Anorexigene Aktivitäten von Harnstoff-Derivaten und Sulfonamiden mit perfluorierten Resten (unbehandeltes Tier = 100; LD₅₀ in mg/kg Körpergewicht)

Verbindung	LD ₅₀	Dosis (μ g p.o.)	Nahrungsaufnahme
C ₈ F ₁₇ -H, +)1)	2500	300	57/17
		100	88/78
		30	102/109
CF ₃ -H, +)o)		1000	76/99
		300	123/86 93/42
CF ₃ -H, +)NH ₂ -o) Salz	2500	300	91/65 99/129
		100	80/86 80/88
C ₄ F ₉ -H, +)1)	5000	300	88/91 88/79 104/101
<u>42</u>	1250	300	94/95 102/110
<u>40</u>	625	100	74/89 84/93

Tabelle 5 (Fortsetzung):

Verbindung	LD ₅₀	Dosis (μ g p.o.)	Nahrungsaufnahme
<u>39</u> <u>==</u>	625	100	96/89
<u>38</u> <u>==</u>	1250	100	94/88
C ₄ F ₉ -Amid ⁺ (46)	312	100	89/98
CF ₃ -Amid ⁺ (46)	1250	300	5/1
C ₈ F ₁₇ -Amid ⁺ (46)	2500	100	62/20

+) Es bedeuten: R_f-H. $\equiv$ R_f-SO₂PH(CO)NH₂; NH₄⁺ $\equiv$ dessen Ammoniumsalz
R_f-Amid $\equiv$ R_fSO₂NH₂

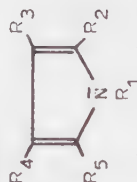
o) H. Pauling, Hoffmann-La Roche AG, Basel, unveröffentl. Ergebnisse

Tabelle 6 : Anorexigene Aktivitäten von Enaminen (unbehandeltes Tier = 100;
LD₅₀ in mg/kg Körpergewicht)



R _f	LD ₅₀	Dosis (μg p.o.)	Nahrungsaufnahme
CF ₃ S	5000	300	26/13 73/68
CF ₂ Cl	2500	300	48/45 72/74
CFCI ₂	5000	300	69/59 68/63

Tabelle 7 : Anorexigene Aktivitäten R_4 -S-substituierter Pyrrole (unbehandeltes Tier = 100;
 LD_{50} in mg/kg Körpergewicht)



Verbindung (Lit.)	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	LD_{50}	Dosis (μ g p.o.)	Nahrungsaufnahme
3)	CH_3	CF_3	H	CF_3	H	5000	300	36/35 50/46
3)	H	CCl_2FS	H	H	CF_3	80	10 3	64/53 104/86 107/95
3)	H	CCl_2FS	H	H	$CClF_2S$	80	3	97/88
3)	H	CF_3	H	$CClF_2S$	H	80	3	91/84
3)	H	$CClF_2S$	H	CCl_2FS	H	500	100	105/101
3)	H	CF_3	CF_3	CF_3	CF_3	80	0,3	102/101
3)	H	CF_3SO_2	H	H	H	300	100	40/51
3)	H	CF_3	CH_3	H	CH_3	300	100 30	52/75 87/91 65/84
3)	H	CH_3	CF_3	CF_3	CH_3	600	100	55/56

Tabelle 7 (Fortsetzung):

Verbindung (Lit.)	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	LD ₅₀	Dosis (μ g p.o.)	Nahrungsaufnahme
3)	CH ₃	CF ₃ S	H	H	H	300	100	53/77
3)	H	CF ₃ S	H	H	C(O)CH ₃	600	100	75/86
3)	H	CClF ₂ S	H	CClF ₂ S	H	80	10	89/84
3)	3-CF ₃ -Indol					1250	300	60/50 70/69 66/105
2	CH ₃	CF ₃ S	CF ₃ S	H	CF ₃ S	5000	300	37/18 18/20

Tabelle 8 : Anorexigene Aktivitäten R₄S- und R₃-substituierter Thiophene
(unbehandeltes Tier = 100; LD₅₀ in mg/kg Körpergewicht)



Verbindung (Lit.)	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	LD ₅₀	Dosis (μg p.o.)	Nahrungsaufnahme
2)	CClF ₂ S	H	H	CClF ₂ S	5000	300	61/65 56/36
2)	CF ₃ S	H	H	H	300	100	44/71
						30	109/109
2)	CCl ₃ S	H	H	H	1250	300	46/26 57/44
						100	97/88 88/86
2)	CF ₃ SO ₂	H	H	H	80	10	105/81 131/138 100/95
2)	ClC(O)S	H	H	H	600	100	13/2
						10	78/77 97/103
184a) 185a)	CH ₃ S	H	H	CH ₃ S	5000	300	84/80
2)	CF ₃ S	H	H	CF ₃ S	600	100	22/58 53/71
						30	105/96 101/100
2)	CF ₃ S	H	H	CClF ₂ S	5000	300	54/42
						100	75/77

Tabelle 8 (Fortsetzung):

Verbindung (Lit.)	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	LD ₅₀	Dosis (μ g p.o.)	Nahrungsaufnahme
2)	CCl ₃ S	H	H	CCl ₃ S	5000	300 100 30	39/38 88/83 107/98
2)	CF ₃ SO ₂	H	H	CF ₃ SO ₂	5000	300	55/73
3d =	CClF ₂ SO ₂	H	H	CClF ₂ SO ₂	5000	300	70/58
2)	CH ₃	CF ₃ S	H	CH ₃	2500	300	84/73
2)	CH ₃	CF ₃ S	CF ₃ S	CH ₃	5000	300	67/83

Tabelle 9 : Langzeitapplikation von Heptadekafluorooctylsulfonharnstoff bei Mäusen:

Todesfälle in %

Tagesdosis mg/kg oral	1.Tag	2.Tag	3.Tag	4.Tag	5.Tag	6.Tag	7.Tag	8.Tag	9.Tag	10.Tag	20.Tag ⁺
1000	0%	10%	20%	80%	80%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
500	0%	0%	0%	0%	30%	60%	90%	100%	100%	100%	100%
250	0%	0%	0%	0%	0%	10%	20%	60%	90%	90%	100%
125	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	10%
62,5	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%

+) 10 Tage nach der 10. Verabreichung

Tabelle 10 : Langzeitapplikation von 2,5-Bis(chlordifluormethylmercapto)thiophen bei Mäusen (jeweils 5 Tiere); Todesfälle in %

Todesdosis mg/kg oral	1.Tag	2.Tag	3.Tag	4.Tag	5.Tag	6.Tag	7.Tag	8.Tag	9.Tag	10.Tag	20.Tag ⁺
4000	0%	60%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
2000	0%	80%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
1000	0%	20%	20%	20%	60%	80%	100%	100%	100%	100%	100%
500	0%	0%	0%	0%	0%	0%	20%	20%	40%	40%	40%
250	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	20%	20%	20%
125	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%

⁺) 10 Tage nach der 10. Verabreichung

3. Phytomedizin¹⁹⁰⁾

Ein Großteil der im Rahmen dieser sowie früherer Arbeiten¹⁾²⁾³⁾ dargestellten heterocyclischen Verbindungen zeigte stark ausgeprägte Aktivitäten im Pflanzenschutz. Der Schwerpunkt lag hierbei im Gegensatz zu den pharmakologischen Wirkungen bei den Pyrrol-Verbindungen.

Die Bedeutung phytomedizinisch interessanter Präparate ergibt sich z.B. aus einer Statistik aus dem Jahre 1967¹⁹¹⁾, welche den über verschiedenste Kulturpflanzen gemittelten Welternteverlust mit 70-90 Mrd. Dollar oder 35% angibt. Umgekehrt gelang durch Einsatz von Blattfungiziden und Insektiziden eine Flächenertragssteigerung im japanischen Reisanbau von 25 dz/ha (Vorkriegswert) auf 52 dz/ha gegen Ende der sechziger Jahre¹⁹⁰⁾. Verwendung der Saatgutbeizung beim Reis erbrachte in Bengalen (Indien) eine Steigerung des Hektarertrags um 40%¹⁹⁰⁾. Die Steigerung des Kartoffelertrags in den neun Jahren nach Einführung eines DDT-Kombinations-Präparats betrug 90%¹⁹⁰⁾.

Trotz einer kaum noch überschaubaren Anzahl von Pflanzenschutzmitteln besteht permanent Interesse an entsprechenden neuen Verbindungen. Die Begründung liegt einerseits in der besonders bei Fungiziden¹⁹⁰⁾¹⁹²⁾¹⁹³⁾, Insektiziden¹⁹⁰⁾ und Akariziden¹⁹⁰⁾¹⁹⁴⁾¹⁹⁵⁾ beobachteten Resistenzentwicklung der zu bekämpfenden Arten. Daß hierbei zunehmende Kreuz- und Multi-

resistenz¹⁹⁰⁾ beobachtet wird, die zu der aus der Humanmedizin bekannten Kreuztoleranz formal analog ist, macht das Problem noch schwerwiegender. Andererseits lassen ungelöste Rückstandprobleme (z.B. bei den Organochlor-Insektiziden¹⁹⁰⁾¹⁹⁶⁾ die Suche nach potentiellen Substituten sinnvoll erscheinen.

3.1. Fungizide

3.1.1. Handelsübliche Verbindungen

Die Gruppe der Präparate, welche die Entwicklung von Pilzen hemmen oder unterbinden, reicht von den einfachen und althergebrachten anorganischen Metallverbindungen (z.B. $\text{CuSO}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$; „Bordeaux-Brühe“¹⁹⁷⁾), die wegen ihres günstigen Preises trotz Nachteilen noch im Handel sind¹⁹⁸⁾ über teilweise hochtoxische metallorganische Präparate (z.B. Organo-Quecksilber-Derivate), $\text{CCl}_n\text{F}_{3-n}\text{S-N}$ -Verbindungen (z.B. „Euparen“¹⁹⁹⁾) und einfache Heterocyclen (z.B. Benzimidazole²⁰⁰⁾) bis zu Substanzen aus der Gruppe der Antibiotika (z.B. das recht teure Griseofulvin²⁰¹⁾). Aus der exemplarischen Aufzählung erkennt man die strukturelle Heterogenität dieser Wirkstoffklasse.

3.1.2. Testergebnisse

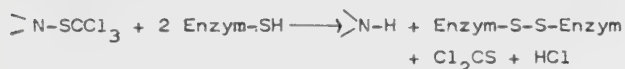
Untersuchungen an den Perhalogenmethylmercapto-Pyrolen zeigen deren zum Teil recht beachtliche fungizide Potenz gegenüber boden- und samenbürtigen Pilzen,

sowie gegen den Fruchtfäulepilz der Gattung *Penicillium*. In der Tabelle 11 sind die Aktivitäten gegen den Erreger des Weizenstinkbrandes (*Tilletia tritici*) nach Samenbeizung, gegen die Wurzelfäule von Baumwolle (*Rhizoctonia solani*) nach Bodenbehandlung und gegen den Erreger der Grünfäule von Citrusfrüchten (*Penicillium digitatum*) im in vitro-Test zusammengefaßt.

Innerhalb der untersuchten Verbindungsklasse scheint sich die fungizide Aktivität mit zunehmendem Substitutionsgrad zu erhöhen, wobei die vierfach substituierte Verbindung („TTP“) die höchste Wirkung erreichte. Außer gegen die aufgeführten Erreger von Pflanzenkrankheiten erwies sie sich zudem als aktiv gegen die Bodenpilze *Pythium aphanidermatum* und *Corticium rolfsii* sowie gegen die holzerstörenden Pilze *Coniophora cerebella* und *Lenzites trabea*.

Es erscheint, als ob steigender Chlorgehalt der Substituenten die Aktivität erhöhe. Dies erinnert an die Untersuchungen im Zusammenhang mit N,N-Dimethyl-N'-phenyl(N'-fluordichlormethylmercapto)-sulfamid („Euparen“), bei denen Variation des Perhalogenmethyl-Rests ein Maximum der Aktivität bei CCl_2F zeigte¹⁹⁰⁾. Zur Aufhellung des biochemischen Hintergrundes wurde als Prinzip der Wirkung die Reaktion mit freien Aminosäure-SH-Gruppen der Proteine von Schädlingen angenommen²⁰²⁾, möglicherweise nach dem

Mechanismus der reduktiven Abspaltung von Thiophosgen²⁰³⁾



Dazu ist zu bemerken, daß die Abspaltung eines Thiophosgenderivats aus den hier diskutierten Heteroaromaten ein bis dato nicht beobachteter Prozeß ist, was sich mit dem Unterschied der C-S- gegenüber der N-S-Bindung erklärt. Allerdings wurden CF_3S -Wanderungen (also „Ablösungen“) im theoretischen Teil diskutiert, und es bleibt zu berücksichtigen, daß unter physiologischen Bedingungen mancher in vitro „unwahrscheinliche“ Prozess abläuft. Trotzdem muß das Wirkungsprinzip der diskutierten Pyrrole zunächst als ein anderes als bei den N-SCX_3 -Verbindungen angenommen werden.

In letztere Verbindungsklasse passen hingegen die Melamin-Derivate 34 und 35, die in Analogie zum ebenfalls getesteten N,N',N''-Tris (trifluormethylmercapto)melamin¹⁴⁾ dargestellt wurden. Auf diese Stoffe sollte obiger Wirkmechanismus anwendbar sein. Interessanterweise zeigt jedoch nur die perfluorierte Verbindung exzeptionell gute Aktivitäten (vor allem gegen zwei Reiskrankheiten), die bei den partiell chlorierten Derivaten stark abgeschwächt werden oder

ganz verloren gehen. Diese Erkenntnis steht damit im Gegensatz zu der bei Wegler¹⁹⁰⁾ publizierten Beobachtung des Wirkmaximums bei CCl_2F .

Die Spaltung der S-N-Bindung spielt sicher auch bei 12 eine Rolle. Die Verbindung erweist sich im Fungizid-Screening als aktiver als „TTP“. Die Begründung hierfür ist nur schwer festzulegen, da bei der Hydrolyse von 12 schon an feuchter Luft das hochgradig toxische Disulfan CF_3SSCF_3 entsteht. Andererseits zeigten auch andere N-Punkt-Analoga „TTP“-Derivate, deren N-R-Bindung hydrolysierbar ist, eine Wirkungssteigerung gegenüber dem Grundkörper. Aus diesem Grunde wurde die langsame hydrolytische Freisetzung von „TTP“ (Applikation als „Retardform“) als zumindest heuristisch wertvolles Prinzip erkannt.

Von den chlorierten Verbindungen 21 und 22 können keine detaillierten Ergebnisse mitgeteilt werden, doch scheint die Gesamtbewertung ebenfalls auf eine Aktivitätssteigerung gegenüber „TTP“ hinauszulaufen.

Auf den methylierten Derivaten 1, 2 und 3 ruhten zu Anfang der Untersuchungen große Hoffnungen, da man sich eine Senkung der Phytotoxizität der N-H-Pyrrole versprach. Derartige Nebenwirkungen ließen eine Anwendung der Verbindungen gegen blattzerstörende Pilze nämlich als wenig aussichtsreich erscheinen. Einführung der Methylgruppe am Ringstickstoff erbrachte

eine zwar in der Tat drastische Senkung der Warmblüttoxizität (LD_{50} = 5000 mg/kg p.o.), doch ging dazu parallel die agrobiologische Aktivität verloren. Das belegt einmal mehr, daß die freie N-H-Funktion eine wichtige Rolle beim Metabolismus dieser Stoffklasse spielt.

3.2. Insektizide

3.2.1. Handelsübliche Verbindungen

Unter den kommerziell üblichen Gruppen von Insektiziden sind besonders hervorzuheben¹⁹⁰⁾:

- natürlich vorkommende Stoffe, z.B. Pyrethroide (synthetische Ester der Chrysathemumsäure), die teilweise sehr niedrige Toxizitätswerte aufweisen.
- Chlorkohlenwasserstoffe, wie DDT und Hexachlorcyclohexan. Ersteres ist ein akut relativ gering toxisches Nervengift²⁰⁴⁾, das jedoch im Fett von Warmblütern gespeichert wird.
- Carbamate, deren Wirkung auf der Hemmung der Cholinesterase beruht. Einige Verbindungen wirken systemisch²⁰⁵⁾, d.h. sie werden in der Pflanze vorübergehend gespeichert und erreichen somit auch die ansonsten schwer zugänglichen Schädlinge am Sproß und in den Wurzeln des Wirts.
- insektizide Phosphorsäureester wie Dichlorvos und

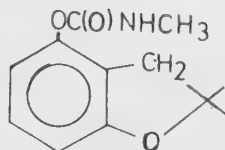
Malathion. Ausführliche Untersuchungen trugen hier zur tieferen Einsicht in Struktur-Wirkungs-Korrelationen bei.

3.2.2. Testergebnisse

Tabelle 12 gibt ein repräsentatives Bild der insektiziden Wirkung der Pyrrol-Verbindungen. Dargestellt sind die Aktivitäten gegen Eier der Mehlmotte (*Ephestia kühniella*) auf Filterpapier, gegen adulte Stubenfliegen (*Musca domestica*) auf Glas und gegen Letztlarven der Gelbfiebermücke (*Aedes aegypti*) in Wasser. Die monosubstituierten Pyrrole erweisen sich als inaktiv. Die entsprechenden disubstituierten Verbindungen waren bereits gegen alle drei Testinsekten wirksam; die Aktivität des 2,4-Isomeren erweist sich dabei als ausgeprägter als die der 2,5-Verbindung. Die deutlichsten Effekte über die drei Insektenarten gemittelt zeigt wiederum „TTP“. Es kontrollierte verschiedene Vorratsschädlinge (z.B. *Ephestia kühniella*) und Hygiene-Schädlinge (z.B. Fliegen und Moskitos). Auch gegen Schädlinge an Pflanzen werden bei den Pyrrolen Wirkungen beobachtet, jedoch zeigt sich hierbei störend die schon erwähnte Phytotoxizität.

Als Angehöriger der großen Gruppe der Carbamate war Verbindung 37 synthetisiert worden. Ein nahestehendes Analogon der Ausgangsverbindung²⁰⁶⁾ erreichte be-

reits Marktreife:



Auch die entsprechende N-SCCl₂F-Verbindung ¹⁷⁰⁾171a) erscheint in der Patentliteratur, und ihre insektizide Wirkung wird sogar als der Ausgangssubstanz Überlegen geschildert. Da Präparate, die an Stelle der CH₂-Gruppe im heterocyclischen Teil des Moleküls ein N-Atom tragen, bereits mit Erfolg getestet worden sind¹⁹⁰⁾, war es naheliegend, einen Vertreter dieser Klasse zu untersuchen, bei dem ein zweites O-Atom dort eingebaut war. Gleichzeitig ergab sich die Möglichkeit, die Bedeutung der CF₃S-Gruppe als Substituent exemplarisch einzuordnen. Das bei der Darstellung von 37 durch eine Nebenreaktion isolierte am Benzolkern chlorierte Produkt (vgl. „Theoretischer Teil, 1. Chemie“) sollte eher schlechter in der Wirkung sein, da Entsprechendes von der Halogen-Substitution bei Analogverbindungen berichtet wurde¹⁹⁰⁾, Endgültige Testergebnisse lagen zum Zeitpunkt des Abschlusses dieser Arbeit noch nicht vor.

3.3. Herbizide

3.3.1. Handelsübliche Präparate

In diesem Zusammenhang erscheint es zunächst wichtig, auf den Unterschied zwischen totaler und selektiver Pflanzenvernichtung hinzuweisen. Nur letztere gehört (z.B. bezüglich der Vernichtung von Unkräutern in Monokulturen) zum Bezugspunkt Pflanzenschutz. Ein Schwerpunkt betreffend eine chemische Klassifizierung läßt sich wegen der Heterogenität der Stoffgruppe nicht festlegen. Unter den heterocyclischen Verbindungen mit Stickstoff sind hauptsächlich Derivate des Benzimidazols zu nennen. Einführung einer CF_3 -Gruppe in den Imidazol-Teil erhöht die herbizide Wirkung noch erheblich²⁰⁷⁾. Der Wirkungsmechanismus liegt in der Hemmung des photosynthetischen Elektronentransports²⁰⁸⁾.

3.3.2. Testergebnisse

Die Herbizid-Wirkung der Pyrrol-Verbindungen wurde an acht Testpflanzen mit einer Aufwandmenge von 10 kg unformulierter Substanz pro Hektar geprüft, sowohl im Vorauflauf wie im Nachauflauf. Mehrere Verbindungen zeigten starke Phytotoxizität und wurden mit tieferen Dosierungen (5 und 2,5 kg/ha) nachgeprüft. Aus den Phytotoxizitätsbonituren (% Phytotoxizität verglichen mit einer unbehandelten Kontrollpflanze) wurden ungefähre minimale Dosen geschätzt, welche 80%

oder mehr Phytotoxizität bewirken. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

Wie bei den Insektizid-Versuchen steigt die Aktivität von den unwirksamen monosubstituierten Pyrrolen zum „TTP“ an. Wiederum sind die 2,5-disubstituierten Verbindungen in der Regel schwächer wirksam als die 2,4-Isomeren. Sogar beim „TTP“ ist die Wirkung jedoch zu gering, um eine Weiterverfolgung als Herbizid zu rechtfertigen.

3.4. Vorratsschutz

Der Vorratsschutz wird als der verlängerte Arm des Pflanzenschutzes bezeichnet. Seine Bedeutung erhellt aus der Wertminderung von 300 Mill. Dollar in USA und etwa 150 Mill. DM in der BRD pro Jahr durch Vorratsschädlinge (Zahlenwerte aus der Literatur¹⁹⁰) von 1970). Die Anforderungen an ein Vorratsschutzmittel sind hoch, da eine möglichst völlige Abtötung des Schädlings erreicht werden muß. Anderenfalls tritt aufgrund des Nahrungsüberflusses rapide Weitervermehrung ein. Rückstandsprobleme spielen eine verstärkte Rolle; DDT ist deshalb ungeeignet.

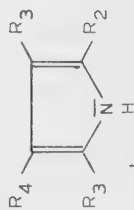
„TTP“ wurde wegen seiner guten insektiziden Eigenschaften und wegen der leichten Verdampfbarkeit entsprechenden Tests unterzogen. Seine Phytotoxizität wirkte sich dabei naturgemäß nicht hinderlich aus.

„TTP“ ist der weitverbreiteten Standardverbindung Bioresmethrin teilweise überlegen, versagt jedoch bei resistenten Stämmen. Die Latenzzeit bis zur Entfaltung der vollen Wirkung beträgt 24 h: es wirkt relativ langsam. Dem Phosphorsäureester Malathion war „TTP“ überlegen, doch ist seine Warmblüter-Toxizität mehr als zwanzigmal so hoch wie die der Standardverbindung. Eine Phosphorverbindung von vergleichbarer Giftigkeit wie „TTP“ ist Dichlorvos; dieses Insektizid ist dem Pyrrol-Derivat jedoch an Aktivität überlegen. Es bleibt abzuwarten, ob die erwähnte Aktivitätssteigerung mancher N-funktioneller „TTP“-Derivate, z.B. 12, dem Vergleich mit dieser Standardverbindung standhält.

Tabelle 11 : Fungizide Wirkung von $\text{CCl}_3\text{F}_{3-n}$ -substituierter Pyrrol-Verbindungen

ED_{75} = Dosis mit Wirkung von 75% (bezogen auf die unbehandelte Kontrolle)

LD_{50} in mg/kg Körpergewicht

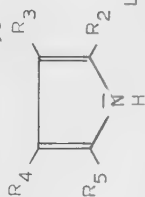


R_2	R_3	R_4	R_5	LD_{50}	ED_{75}		
					<i>T.illetia tritici</i> (mg/kg Samen)	<i>Rhizoctonia solani</i> (mg/l Erde)	<i>Penicillium digitatum</i> (mg/l Nährlös.)
CF_3S	H	H	H	150	> 500	> 50	> 50
CClF_2S	H	H	H	150	> 500	> 50	> 50
CF_3S	H	H	CF_3S	40	> 500	> 50	> 50
CF_3S	H	H	CClF_2S	80	> 500	> 50	> 50
CF_3S	H	H	CCl_2FS	80	> 500	> 50	> 50
CClF_2S	H	H	CClF_2S	80	> 500	> 50	> 50
CClF_2S	H	H	CCl_2FS	80	> 500	> 50	> 50
CF_3S	H	CF_3S	H	150	> 500	> 50	> 50
CClF_2S	H	CF_3S	H	80	200	> 50	6

Tabelle 11 (Fortsetzung):

K ₂	K ₃	K ₄	R ₅	LD ₅₀	ED ₇₅		
					<i>Aspergillus tritici</i> (mg/kg Samen)	<i>Rhizoctonia solani</i> (mg/l Erde)	<i>Penicillium digitatum</i> (mg/l Nährlös.)
CCl ₂ FS	H	CF ₃ S	H	80	250	> 50	> 50
CClF ₂ S	H	CClF ₂ S	H	80	90	30	40
CF ₃ S	CF ₃ S	H	CF ₃ S	80	> 500	40	> 50
CF ₃ S	CF ₃ S	CF ₃ S	CF ₃ S	80	40	> 50	1,5

Tabelle 12: Insektizide Wirkung von $\text{CCl}_n\text{F}_{3-n}$ -S-Pyrrol-Verbindungen³⁾; Angaben in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
(Konzentration zur Erzielung der LD_{95})

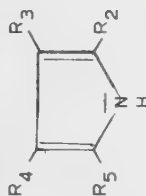


R_2	R_3	R_4	R_5	LD ₉₅ Ephestia kühniella ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Musca domestica ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Aedes ägypti ³⁾ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
CF_3S	H	H	H	> 100	> 30	> 30
CClF_2S	H	H	H	> 30	-	> 30
CF_3S	H	H	CF_3S	> 30	> 30	10
CF_3S	H	H	CClF_2S	10	30	3
CF_3S	H	H	CCl_2FS	1	10	10
CClF_2S	H	H	CClF_2S	1	10	1
CClF_2S	H	H	CCl_2FS	0,1	.1	10
CF_3S	H	CF_3S	H	10	10	10
CClF_2S	H	CF_3S	H	0,01	10	1

Tabelle 12 (Fortsetzung):

R ₂	LD ₉₅					
	R ₃	R ₄	R ₅	<i>Iphestia kühniella</i> (μg/cm ²)	<i>I. usca domestica</i> (μg/cm ²)	<i>Aedes aegypti</i> (μg/cm ²)
CCl ₂ FS	H	CF ₃ S	H	0,1	1	10
CClF ₂ S	H	CClF ₂ S	H	0,1	10	1
CF ₃ S	CF ₃ S	H	CF ₃ S	10	30	10
CF ₃ S	CF ₃ S	CF ₃ S	CF ₃ S	1	0,1	0,03

Tabelle 13 : Herbizide Wirkung von $\text{CCl}_n\text{F}_{3-n}\text{S}$ -Pyrrol-Verbindungen; ungefähre minimale Dosis für Wirkung (80% Phytotoxizität in kg unformulierte Substanz/ha);
- bedeutet keine Wirkung mit 10 kg/ha



R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Sorghum		Echinochloa		Avena		Alopecurus	
				Pre	Post	Pre	Post	Pre	Post	Pre	Post
CF ₃ S	H	H	H	-	-	-	-	-	-	-	-
CClF ₂ S	H	H	H	-	-	-	-	-	-	-	-
CF ₃ S	H	H	CF ₃ S	-	-	-	-	-	-	-	-
CF ₃ S	H	H	CClF ₂ S	-	-	-	-	-	-	-	-
CF ₃ S	H	H	CCl ₂ FS	-	-	-	>10	-	-	-	-
CClF ₂ S	H	H	CClF ₂ S	-	-	-	-	-	-	-	-
CClF ₂ S	H	H	CCl ₂ FS	-	10	-	>10	-	10	-	>10
CF ₃ S	H	CF ₃ S	H	-	10	-	-	-	-	-	-

Tabelle 13 (Fortsetzung):

R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Sorghum Pre Post	Echinocloa Pre Post	Avena Pre Post	Alopecurus Pre Post
CClF ₂ S	H	CF ₃ S	H	-	> 10 > 10	> 10 -	10 10
CCl ₁ FS	H	CF ₃ S	H	- > 10	10 -	-	10 > 10
CClF ₂ S	H	CClF ₂ S	H	- > 10	> 10 10	- > 10	> 10 > 10
CF ₃ S	CF ₃ S	H	CF ₃ S	- > 10	- > 10	- > 10	- > 10
CF ₃ S	CF ₃ S	CF ₃ S	CF ₃ S	10 10	> 10 > 10	10 > 10	8 10

Tabelle 13 (Fortsetzung):

R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Fagopyrum Pre Post	Stellaria Pre Post	Datura Pre Post	Chrysanthemum Pre Post
CF ₃ S	H	H	H	-	-	-	-
CClF ₂ S	H	H	H	-	-	-	-
CF ₃ S	H	H	CF ₃ S	-	-	-	-
CF ₃ S	H	H	CClF ₂ S	-	-	-	-
CF ₃ S	H	H	CCl ₂ FS	-	-	-	-
CClF ₂ S	H	H	CClF ₂ S	-	-	-	-
CClF ₂ S	H	H	CCl ₂ FS	-	10	10	-
CF ₃ S	H	CF ₃ S	H	-	-	-	-
CClF ₂ S	H	CF ₃ S	H	-	-	10 >10	-
CClF ₂ S	H	CClF ₂ S	H	-	10 >10	7 10	>10 >10
CF ₃ S	CF ₃ S	H	CF ₃ S	-	-	>10 8	-
CF ₃ S	CF ₃ S	CF ₃ S	CF ₃ S	-	10	- >10	-
CF ₃ S	CF ₃ S	CF ₃ S	CF ₃ S	8 5	<2,5 2,5	4 8	4 2,5

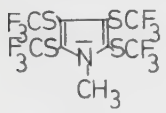
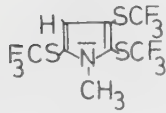
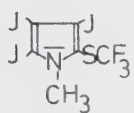
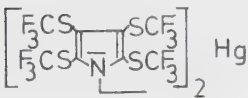
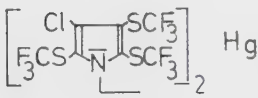
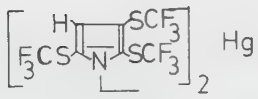
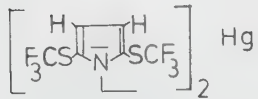
4. Toxikologie

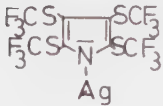
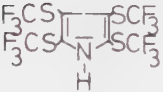
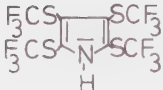
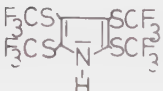
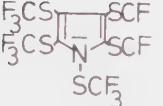
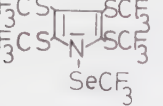
Nachdem die Warmblüter-Toxizität von nahezu einhundert Furan-, Thiophen- und Pyrrol-Derivaten mit dem $\text{CCl}_n\text{F}_{3-n}\text{S}$ -Substituenten bestimmt worden ist, eröffnet sich die Möglichkeit, eine qualitative Abhängigkeit von wiederkehrenden Strukturelementen zu etablieren¹⁾, ohne bei dieser Gelegenheit jeden einzelnen Zahlenwert zu referieren.

- a) $\text{Tox. (Pyrrol-Derivat)} > \text{Tox. (Furan-Derivat)} > \text{Tox. (Thiophen-Derivat)}$ bei gleicher Substitution
- b) Toxizität sinkt monoton mit steigendem Substitutionsgrad.
- c) Toxizität sinkt monoton mit steigendem Chlorgehalt der Verbindung im Kern oder an der Seitenkette
- d) $\text{Tox. (Pyrrol-Derivat)} \gg \text{Tox. (N-Methyl-Pyrrol-Derivat)}$
- e) $\text{Tox. (2,4-disubst.Pyrrole)} \leq \text{Tox. (2,5-disubst. Pyrrole)}$

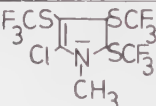
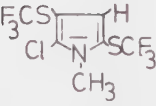
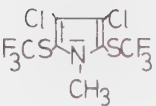
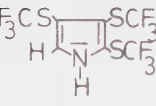
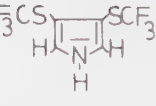
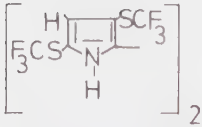
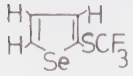
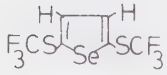
Diese rein empirischen Regeln spiegeln einen groben Trend wieder; die Relationen sollten „cum grano salis“ betrachtet werden, da einzelne Ausnahmen existieren. Außer der schon erwähnten Tatsache, daß die physiologische Wirkung der Pyrrol-Derivate offenbar mit der freien N-H-Funktion assoziiert ist, läßt sich zur Zeit keine tiefergreifende mechanistische Einsicht ableiten.

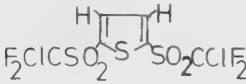
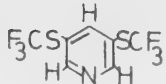
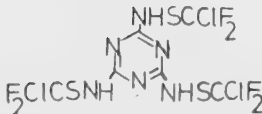
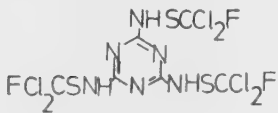
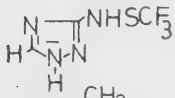
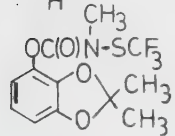
Tabelle 14: Übersicht der dargestellten Verbindungen

Verbindung	Lfd. Nr.	Darstellung Seite
	<u>1</u>	231
	<u>2</u>	232
	<u>3</u>	235
	<u>4</u>	236
	<u>5</u>	238
	<u>6</u>	239
	<u>7</u>	241

Verbindung	Lfd. Nr.	Darstellung Seite
	<u>8</u>	242
 $\cdot \text{NH}_3$	<u>9</u>	244
 $\cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	<u>10</u>	245
 $\cdot (\text{CH}_3)_3\text{N}$	<u>11</u>	247
	<u>12</u>	250
	<u>13</u>	255
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OSCF}_3$	<u>14</u>	253

Verbindung	Lfd. Nr.	Darstellung Seite
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOSCF}_3$	<u>15</u>	253
$(\text{CH}_3)_3\text{COSCF}_3$	<u>16</u>	253
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SSCF}_3$	<u>17</u>	253
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSCF}_3$	<u>18</u>	254
$(\text{CF}_3\text{Se})_2\text{NSCF}_3$	<u>19</u>	254
$\left[\begin{array}{c} \text{F}_3\text{CS} \quad \text{SCF}_3 \\ \text{F}_3\text{CS} \quad \text{N} \quad \text{SCF}_3 \end{array} \right]_2$	<u>20</u>	257
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{SCF}_3 \\ \text{F}_3\text{CS} \quad \text{N} \quad \text{SCF}_3 \\ \text{H} \end{array} \quad 1)$	<u>21</u>	261
$\begin{array}{c} \text{F}_3\text{CS} \quad \text{SCF}_3 \\ \text{Cl} \quad \text{N} \quad \text{SCF}_3 \\ \text{H} \end{array}$	<u>22</u>	262
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{SCF}_3 \\ \text{F}_3\text{CS} \quad \text{N} \quad \text{SCF}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<u>23</u>	264

Verbindung	Lfd. Nr.	Darstellung Seite
	<u>24</u>	264
	<u>25</u>	268
	<u>26</u>	268
	<u>27</u>	271
	<u>28</u>	273
	<u>29</u>	275
	<u>30</u>	277
	<u>31</u>	279

Verbindung	Lfd. Nr.	Darstellung Seite
	<u>32</u>	280
	<u>33</u>	283
	<u>34</u>	284
	<u>35</u>	286
	<u>36</u>	289
	<u>37</u>	291
$C_4F_9SO_2NHC(O)NHC_6F_5$	<u>38</u>	293
$C_4F_9SO_2NHC(O)NHC_6H_5$	<u>39</u>	296

Verbindung	Lfd. Nr.	Darstellung Seite
$C_4F_9SO_2NHC(O)NHSCF_3$	<u>40</u>	298
$C_4F_9SO_2NHC(O)NHC(O)$ 	<u>41</u>	300
$C_4F_9SO_2NHC(O)NHC_6H_{11}$	<u>42</u>	302
$C_4F_9SO_2NHC(O)NHCH_3$	<u>43</u>	305
$(CF_3Se)_4Ge$	<u>44</u>	307

Spektroskopischer Teil

Zur Charakterisierung der neu dargestellten Verbindungen wurden neben den klassischen Methoden (Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dampfdruckkurve, Elementaranalyse) die Mittel der Spektroskopie herangezogen. Breite Anwendung fanden Infrarot- und Kernresonanz (^1H , ^{13}C , ^{19}F)-Messungen sowie die Massenspektroskopie. Von einer Substanz (20) wurden darüberhinaus Elektronenspinresonanzsignale registriert; eine derartige Methode wird durch das chemische Verhalten in Lösungen (Zerfall in freie Radikale) nahegelegt.

1. Diskussion der Infrarot-Spektren

Die Aufnahme der IR-Signale erfolgte im Bereich zwischen 4000 und 400 bzw. 250 cm^{-1} . Bei der folgenden Übersicht muß auf eine erschöpfende Zuordnung aller Banden von vornherein verzichtet werden, da die Komplexität der Moleküle derartige Versuche verhindert. Andererseits können die charakteristischen Schwingungen der Perfluorhalogenmethylmercapto-Gruppen von denen des Restmoleküls getrennt behandelt werden. Der Grund für dieses Vorgehen liegt in der relativ großen Masse des Schwefelatoms, die Kopplungen zwischen Schwingungen der $\text{CCl}_n\text{F}_{3-n}$ -Gruppe und solchen des Restmoleküls weitgehend verhindert.

1.1. Zuordnung der Banden der Perfluorhalogenmethylmercapto-Substituenten.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen fallen die IR-Banden der $\text{CCl}_n\text{F}_{3-n}\text{S}$ -Gruppe durch ihre hohe Intensität und große Lagekonstanz auf. Dies deckt sich mit älteren Untersuchungen²⁰⁹⁾ 210)211), die für die asymmetrische bzw. symmetrische C-F-Valenzschwingung für $n = 3$ einen Bereich von 1189 - 1158 bzw. 1133 - 1095 cm^{-1} angeben. Ähnliches gilt für die symmetrische CF_3 -Deformationsschwingung, die als mit der C-S-Valenzschwingung gekoppelt angenommen wird: 763-745 cm^{-1} . In diesen Rahmen fügen sich auch Arbeiten, die von der behandelten Stoffklasse her mit den hier beschriebenen verwandt sind¹⁾²⁾³⁾. Zunehmender Ersatz von Fluor durch Chlor verschiebt die C-F-Valenzschwingung zu kleineren Wellenzahlen: für die CClF_2S -Gruppe liegt der Bereich nach Literaturangaben²¹²⁾²¹³⁾ bei 1110-1065 cm^{-1} , im Falle des CCl_2FS -Substituenten²¹⁴⁾²¹⁵⁾ bei 1035-1020 cm^{-1} . Analoges Verhalten zeichnet sich bei der C-Cl-Valenzschwingung²¹⁶⁾ ab: 890-850 cm^{-1} für CClF_2S - und 850-800 cm^{-1} bei CCl_2FS -Gruppen. Die zugrundeliegenden Untersuchungen erfahren im Bereich der Heterocyclenchemie¹⁾²⁾³⁾ eine weitere Bestätigung.

Verbindung 32 stellt bezüglich der CClF_2SO_2 -Substituenten in spektroskopischer Hinsicht ein Novum dar.

Zwar ist das entsprechende Sulfonsäurechlorid $\text{CClF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ bekannt¹⁶⁵⁾, jedoch fehlen jegliche spektroskopische Charakterisierungen. Bei der analogen CF_3SO_2 -Gruppe bewirkt die Oxidation des Schwefels eine Verschiebung der $\nu_{\text{C-F}}$ -Banden zu größeren Wellenzahlen³⁾.

Bezüglich der CF_3Se -Gruppierung existiert nur spärliches Datenmaterial, das zum Vergleich und zur Einordnung von Infrarot-Banden⁵⁰⁾²¹⁷⁾²¹⁸⁾ dienen kann. Hiernach werden die asymmetrischen C-F-Valenzschwingungsbanden bei $1205\text{--}1132\text{ cm}^{-1}$, die symmetrischen bei $1155\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$ lokalisiert. Die symmetrischen CF_3 -Deformationsschwingungen absorbieren bei $751\text{--}735\text{ cm}^{-1}$ mit etwas schwächerer Intensität als ν_{as} bzw. ν_{s} . $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ schließlich liefert allgemein schwache Banden bei 535 cm^{-1} . Die C-F-Deformationsschwingung der chlorhaltigen Methylmercapto-Substituenten zeigt ebenso wie die C-Cl-Deformationsschwingung und die C-S-Valenzschwingung zu schwache und wenig spezifische²⁾³⁾ Absorptionen, weswegen auf eine Zuordnung verzichtet wurde. Tabelle 15 beinhaltet die auf der Basis des bisher Gesagten erstellten Zuordnungsvorschläge.

1.2. Zuordnung der Banden substituierter Pyrrole

Systematische Untersuchungen zu den IR-Bandenlagen- und -Intensitäten sind nur in geringem Umfang ver-

öffentlich worden und befassen sich lediglich mit Pyrrolen von niedrigem Substitutionsgrad^{217a)218a)}. Dies gilt auch für theoretische Ableitungen mittels MINDO/3²²⁰⁾. Entsprechende Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen³⁾³⁶⁾:

a) Die N-H-Valenzschwingungen führen zu zwei Banden bei ca. 3490 und 3410 cm^{-1} . Die Intensität der letzteren nimmt mit zunehmender Zahl an Substituenten mit -I-Effekt ab, die der ersteren zu. Bei dreifach- und vierfach-substituierten Pyrrolen wird deshalb nur noch die Bande bei 3490 cm^{-1} als charakteristisches, starkes Signal beobachtet. Bezüglich ihrer Lage ist allerdings festzustellen, daß elektronenziehende Gruppen am Pyrrolkern zu einer langwelligen Verschiebung führen. Besonders ausgeprägt gilt dies für α -ständige Reste²²¹⁾²²²⁾²²³⁾²²⁴⁾.

b) Der sich anschließende Bereich der C-H-Valenzschwingungen ist für die Diskussion von Substituenteneinflüssen wenig interessant. Er erstreckt sich von 3000 - 3200 cm^{-1} ; gründliche Untersuchungen betreffen bisher jedoch nur den unsubstituierten Heterocyclus²²⁵⁾. Die Intensität der Banden ist gemessen an denen des reinen Carbocyclus (z.B. Benzol) durch das Heteroatom vermindert²²⁶⁾. Zunehmende Substitution mit CF_3 -Gruppen bedingt eine weitere Schwächung³⁾.

c) Auch bezüglich der Ringschwingungen (ν_{C-C} und ν_{C-N}) zwischen 1600 und 1300 cm^{-1} liegen aus der Literatur lediglich Untersuchungen an mono- und disubstituierten Pyrrolen²¹⁷⁾ vor. Bei den hier dargestellten Verbindungen interessieren vor allem die Schwingungen 3,4-disubstituierter Derivate (3,4- CH_3 : 1580, 1500, 1439 cm^{-1}) sowie N-substituierte Pyrrole mit Methylgruppen in 2- und 5-Stellung (1581 ± 9 , 1526 ± 11 , 1408 ± 11 cm^{-1} ; ferner 1322-1295 cm^{-1} für ν_{C-N} je nach N-Substitution. Speziell bei den N- CH_3 -Pyrrolen wird bei 1385 cm^{-1} eine Absorption gefunden, die auf eine C-H-Beugeschwingung zurückgeführt werden kann. Allgemein wird für den diskutierten Bereich festgestellt, daß wachsende Elektronegativität der Substituenten eine Verstärkung der Banden bewirkt: größere Dipolmoment-Änderungen durch erhöhte Konjugation zwischen dem „Donor-Akzeptor-Paar“ Pyrrol-Kern/Substituent.

d) Zuordnungen zwischen 1300 und 1000 cm^{-1} sind wegen der hier absorbierenden C-F-Valenzschwingungen problematisch. Lediglich die ebene N-H-Deformationsschwingung erscheint lagekonstant bei 1120 cm^{-1} , die C-H-Deformationsschwingungen zwischen 1080 und 1030 cm^{-1} .

e) Bezüglich der bei noch kleineren Wellenzahlen liegenden Banden herrschen teilweise sehr kontroverse Vorstellungen²²⁷⁾²²⁸⁾, so daß an dieser Stelle auf eine Diskussion verzichtet werden soll. Lediglich bei 800 cm^{-1} wird eine Torsionsschwingung gefunden, die für

das Substitutionsmuster am Kern charakteristisch ist. (780 cm^{-1} für 2,5- und 830 cm^{-1} für 2,4-Disubstitution).

Tabelle 16 enthält die Zuordnungen der Banden von Pyrrol-Derivaten, die sich bezüglich ihrer Lage im Spektrum in den von der zitierten Literatur gesteckten Rahmen einfügen. Zusammenfassend sind dazu folgende Feststellungen zu machen:

a) Sichere Zuordnungen sind nur bei den N-H- sowie bei aliphatischen und aromatischen Valenzschwingungen zu treffen. In allen anderen Bereichen treten teilweise drastische Überlagerungen auf, die es nicht mehr ermöglichen, ein Signal mit letzter Sicherheit als dem einen oder anderen Schwingungsmodus zugehörig anzusprechen. Dies gilt umso mehr, als quantitative Beziehungen bezüglich des Einflusses des CF_3S -Substituenten in Abhängigkeit von seiner Position am Pyrrol-Kern bisher nicht existieren. So ist es beispielsweise bei N-methylierten Derivaten häufig Willkür, ob eine Absorption im Bereich $1600\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ einer Schwingung des Pyrrol-Rings (ν_{CC} , ν_{CN}) oder einer Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppe (δ_{CH}) zugeschrieben wird.

b) Die von Niemann³⁾ getroffenen Zuordnungen bezüglich der teilweise recht ausgeprägten Banden im Bereich $1090\text{--}1035\text{ cm}^{-1}$ als von Deformationsschwingungen aromatischer C-H-Bindungen (δ_{CH}) herrührend, müssen

auf der Basis der aus der vorliegenden Arbeit erhaltenen Evidenzen zumindest in Frage gestellt werden: Bei nahezu allen tetrasubstituierten Derivaten (mit oder ohne N-Substitution) treten im genannten Bereich starke Signale auf, obwohl keine C-H-Bindungen mehr existieren.

c) Die zitierte Substituentenabhängigkeit der N-H-Valenzschwingung läßt sich erweitern: Während sich die Gesamtspektren von 2,3,4,5 - Tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrol³⁾ und der chlorhaltigen Analogen 21 und 22 grob betrachtet nicht nennenswert unterscheiden, treten im Detail Differenzen auf. Das Chloratom bewirkt eine kurzwellige Verschiebung der N-H-Bande um 20 cm^{-1} , unabhängig ob es α - oder β - ständig eingebaut ist. Andererseits bewirkt die Isomerisierung des 2,3,5-Tris(trifluormethylmercapto)pyrrol³⁾ zu 27 eine Verschiebung von ν_{NH} um 18 cm^{-1} zu größeren Wellenzahlen und die fiktive Sequenz 2,5-Bis(trifluormethylmercapto)pyrrol³⁾ $\rightarrow$ 2,4-Isomeres³⁾ $\rightarrow$ 28 (3,4-Isomeres) erhöht die Energie der N-H-Absorption um $7^{3)}$ bzw. 3 cm^{-1} . Beide Beobachtungen stehen im vollen Einklang mit den veröffentlichten Untersuchungen²²¹⁾ 222)223)224).

d) Substitution am Ringstickstoff kann relativ geringen Einfluß auf Bandenlagen und-intensitäten haben (z.B. 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrol

und einige seiner N-funktionalisierten Derivate); der Ersatz des Wasserstoffs kann jedoch auch zu sehr deutlichen Veränderungen im IR-Spektrum führen, so daß Analogien zwischen Banden nicht ohne weiteres festzustellen sind (z.B. 2,3,5-Tris(trifluormethyl-mercaptopyrrol und 6). Wie stark die chemische Natur des Substituenten in 1-Stellung bei der Beurteilung seines Einflusses auf Schwingungsbanden des Pyrrol-Kerns in den Hintergrund tritt, zeigt der Vergleich von 1 und 12. CH_3 - und CF_3S -Derivat liefern sehr ähnliche Signale im Ringschwingungs- und Fingerprint-Bereich; speziell bei 1 können durch Vergleich mit 12 die ν_{CC} + ν_{CN} von den δ_{CH} separiert werden.

Die für ein pentasubstituiertes Pyrrol ungewöhnliche Verschiebung der Ringschwingungsbanden zu größeren Wellenzahlen bei Verbindung 20 (50 cm^{-1} und mehr) in Richtung auf den typischen Absorptionsbereich für konjugierte Doppelbindungen²²⁹⁾ deutet einmal mehr auf die ungewöhnliche Struktur des Moleküls hin (vgl. NMR-Untersuchungen, Röntgenstrukturanalyse und theoretischer Teil).

Zuordnungen bezüglich einer N-Hg-Valenzschwingung für die Derivate 4-7 können nicht vorgenommen werden, da diese in einem Bereich absorbieren²³⁰⁾, der reich an Signalen anderer Provenienz ist und beim Vergleich der Verbindungen dort keine lagekonstante, ausgeprägte

Bande zu beobachten ist. Auch die S-N-Valenzschwingung im IR-Spektrum von $\underline{12}$ kann nicht lokalisiert werden. Vergleich mit $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}^{231)}$ erweist sich als fruchtlos; im Erwartungsbereich (um 850 cm^{-1}) tauchen keinerlei Absorptionen auf, was die unterschiedliche Natur der N-Atome in den beiden Verbindungen verdeutlicht.

1.3. Zuordnung der Banden von Harnstoff-Derivaten

In diesem Zusammenhang kann auf eine entsprechende Abhandlung verwiesen werden¹⁾. Dort wurde auch die Korrelation zwischen der asymmetrischen und der symmetrischen SO_2 -Valenzschwingung erwähnt²³²⁾²³³⁾²³⁴⁾:

$$\nu_s(\text{SO}_2) = 0,679 \nu_{as}(\text{SO}_2) + 244 \quad (\text{vgl. auch}^{179)})$$

Tabelle 17 gibt eine versuchsweise Zuordnung auf der Basis der angegebenen Korrelation wieder. Die zumeist sehr gute Übereinstimmung sollte nicht über den willkürlichen Charakter des Verfahrens hinwegtäuschen, der durch den Bandenreichtum speziell in dem diskutierten Wellenzahlenbereich gegeben ist.

Neben den C-F-Valenzschwingungsabsorptionen zwischen ca. 1100 und 1250 cm^{-1} , die wegen ihrer großen Zahl und der wechselseitigen Überlagerung nicht einzeln zugeordnet werden können, fallen vor allem die charakteristischen Signale der Harnstoff-Gruppe ins Auge. Hierzu gehören²³⁵⁾ (vgl. Tabelle 18):

- a) N-H-Valenzschwingungsbanden bei 3480, 3380, 3200 cm^{-1}
- b) die C=O-Bande bei 1650 cm^{-1}
- c) die Kombinationsbande $\nu_{\text{C=O}} + \delta_{\text{N-H}}$ bei ca. 1580 cm^{-1}
- d) die C-N-Valenzschwingungsabsorption bei ca. 1440 cm^{-1}

Verschiebungen der C=O-Bande zu größeren Wellenzahlen indizieren eine Bindungsverstärkung durch Verteilung des N-Elektronenpaars auf das Restmolekül (elektronenziehender Effekt der R_fSO_2 -Gruppe).

Wiederum macht der große Reichtum an Signalen und die teilweise ausgeprägte Verschiebung der charakteristischen Absorptionen unter dem Einfluß von Substituenten extremer Art (R_f) die Zuordnung problematisch.

Bei den einzelnen Verbindungen sind ferner hervorzuheben:

- im Falle von 38 Banden, die für C_6F_5 charakteristisch sind (²³⁶237): 1652, 1520 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-C}}$)

- bei 39 Absorptionen, die für C_6H_5 charakteristisch sind (²²⁹): 3053 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$); 1595, 1495 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-C}}$); 740, 699 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$)

- bei 40 Absorptionen, die für CF_3S charakteristisch sind (vgl. dort)

- bei 41 Banden, die für den Furan-Kern typisch sind (²³⁸): 3140 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$); 1458, 1390 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-C}}$); 883,

752, 738 cm^{-1} ($\gamma_{\text{C-H}}$)

- bei 42 Banden, die für die Cyclohexyl-Gruppe charakteristisch sind²²⁹): 2935, 2910 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$); 1480, 1453, 1352 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$); 1032 ($\nu_{\text{C-C}}$)

1.4 Zuordnung von Banden sonstiger Produkte

a) Die Analogie zwischen den Selenophen-Derivaten 30 und 31 sowie den entsprechenden Thiophenen²⁾ ist auffallend und bestätigt Literaturangaben⁸⁾. Tabelle 19 gibt die Zuordnungen⁸⁾²⁴⁰⁾²⁴¹⁾ wieder. Wie üblich treten durch die ungewöhnlichen Substituenten Verschiebungen auf, die zu Unsicherheiten besonders bei kleinen Wellenzahlen führen.

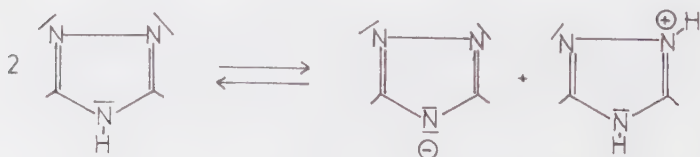
b) Bezüglich Verbindung 32 kann eine Zuordnung auf der Basis von Literaturangaben getroffen werden²⁾²³⁹⁾. Die C-H-Valenzschwingung absorbiert bei 3118 cm^{-1} , die $\nu_{\text{C-C}}$ sind bei 1380 bzw. 1220 cm^{-1} zu erkennen, die C-H-Deformationsschwingung tritt bei 1030 cm^{-1} in Resonanz, und bei 992 und 872 cm^{-1} sind $\gamma_{\text{C-H}}$ zu beobachten. Banden der CClF_2SO_2 -Gruppe sind in den Tabellen 15 und 17 zugeordnet.

c) Bei der Deutung des Infrarot-Spektrums von 33 fällt auf, daß über 3,5-disubstituierte Pyridine keine systematischen Untersuchungen erschienen sind. Demzufolge muß sich die Zuordnung an allgemeinen Betrachtungen orientieren³⁾²²⁹⁾²⁴³⁾. $\nu_{\text{C-H}}$ wird bei 3035 cm^{-1}

beobachtet, Signale bei 1540, 1407 und 1301 cm^{-1} können $\nu_{\text{C-C}}$ bzw. $\nu_{\text{C-N}}$ zugeschrieben werden. Ebene C-H-Deformationschwingungen können im Bereich $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ wegen der C-F-Valenzschwingungsabsorptionen nicht zugeordnet werden. Bei 1019 cm^{-1} absorbiert eine starke Ringschwingung. Bei 899, 811 und 798 cm^{-1} tauchen die charakteristischen „wagging“-Schwingungen auf.

d) Die Spektren der Melamin-Derivate 34 und 35 können einerseits mit der analogen CF_3S -substituierten Verbindung¹⁴⁾, andererseits mit allgemeinen Betrachtungen über Schwingungsspektren von Triazin-Derivaten²⁴⁴⁾ verglichen werden. Die Übereinstimmung mit dem CF_3S -Analogon ist ausgezeichnet; bei dieser Verbindung getroffene Zuordnungen können somit in Tabelle 20 übernommen werden. $\nu_{\text{C-N}}$ entspricht dabei einer nichtebenen Knickschwingung der Ringatome.

e) Hervorstechende Merkmale des IR-Spektrums von Verbindung 36 sind die N-H-Bande bei 3200 cm^{-1} sowie eine breite Absorption zwischen 2500 und 3000 cm^{-1} . Diese erinnert an den „Hydrochlorid-Berg“²¹⁵⁾ und läßt auf eine salzartige Struktur schließen. Ähnliches ist in der Tat von Triazolen berichtet worden²⁴²⁾; Strukturen folgender Art wurden erwogen:



Durch die in 36 vorhandene Aminogruppe sind in dieser Beziehung noch weitere Möglichkeiten gegeben. - Die Banden bei 1522 und 979 cm^{-1} werden per Analogie²⁴²⁾ einer Gerüstschiwingung ($\nu_{\text{C-N}}$) bzw. einer Schaukelschiwingung ($\gamma_{\text{C-H}}$) zugeordnet. Die S-N-Valenzschwiwingung kann bei 860 cm^{-1} erkannt werden²³¹⁾.

f) Das Spektrum des Carbamats 37 kann nur auf der Basis charakteristischer Absorptionen der funktionellen Gruppen²²⁹⁾²⁴⁴⁾ analysiert werden. $\nu_{\text{C-H}}$ (aromat.) ist bei 3050 , $\nu_{\text{C-H}}$ (aliphat.) bei 2997 cm^{-1} zu erkennen. $\nu_{\text{C=O}}$ taucht bei 1750 cm^{-1} auf, nur geringfügig von den klassischen Werten für Carbamate verschoben. Bei 1492 und 1471 cm^{-1} sind die $\nu_{\text{C-C}}$ des Benzol-Kerns zu erkennen, bei 1385 und 1379 cm^{-1} die $\delta_{\text{C-H}}$ der Methylgruppen. Die Bande bei 1262 cm^{-1} wird der Äther-C-O-Schiwingung zugeordnet. Es folgt der Bereich der CF_3S -Absorptionen (vgl. Tabelle 15). Ein starkes Signal bei 789 cm^{-1} deutet auf die Erhaltung des Substitutionsmusters am Benzolkern (drei benachbarte H) hin.

g) $(\text{CF}_3\text{Se})_4\text{Ge}$ zeigt im Infrarot-Bereich lediglich die bereits zitierten Signale der CF_3Se -Gruppe (Tabelle 15).

Tabelle 15: Zuordnungsvorschläge für IR-Absorptionen
der $\text{CCl}_n\text{F}_{3-n}\text{S}$ - und der CF_3Se -Gruppe
(Angaben in cm^{-1})

Verbindung	$\nu_{\text{C} - \text{F}}$			$\nu_{\text{C} - \text{Cl}}$	$\delta_{\text{CF}_3} + \nu_{\text{C} - \text{S}}$
1	1171	1152	1113	-	758
	1100	1090		-	
2	1169	1149	1115	-	754
	1105	1095			
3	1168	1155	1139	-	750
	1109				
4	1190	1171	1131	-	751
	1101	1094			
5	1189	1180	1165	-	754
	1156	1140	1111		
6	1182	1157	1145	1118	-
	1106				761 758
7	1172	1148	1095	-	751 756
8	1168	1150	1130	-	751
	1095				
9	wegen Thermolabilität keine Daten vorhanden				
10	1168	1150	1112	-	751
	1105				
11	1160	1151	1125	-	749
	1102				
12	1181	1176	1168	-	751
	1158	1148	1111		
	1099				

Tabelle 15 (Fortsetzung):

Verbindung	$\nu_{\text{C}} - \text{F}$			$\nu_{\text{C}} - \text{Cl}$	$\delta_{\text{CF}_3} + \nu_{\text{C}} - \text{S}$
<u>20</u>	1192	1178	1156	-	761 755
	1145	1121	1102		
	1090	1078			
<u>21</u> ¹⁾	1150	1098		-	759
<u>22</u>	1170	1152	1142	-	758
	1111				
<u>23</u>	1170	1148	1110	-	753
	1094				
<u>24</u>	1168	1144	1111	-	755
	1097	1082			
<u>25</u>	1162	1142	1115	-	758
	1108				
<u>26</u>	1161	1139	1118	-	751
	1105				
<u>27</u>	1167	1148		-	756
	1138	1105			
<u>28</u>	1160	1132		-	752
	1109				
<u>29</u>	1162	1135		-	750
	1105	1092			
<u>30</u>	1165	1135		-	758
	1109	1086			
<u>31</u>	1171	1142		-	758
	1104				
<u>32</u>	1115	1095		930	

Tabelle 15 (Fortsetzung):

Verbindung	$\nu_{\text{C} - \text{F}}$		$\nu_{\text{C} - \text{Cl}}$	$\delta_{\text{CF}_3} + \nu_{\text{C} - \text{S}}$
<u>33</u>	1170	1142	-	756
	1111	1099		
<u>34</u>	1118	1072	889	
<u>35</u>		1030	809	
<u>36</u>	1158	1128	-	741
	1105			
<u>37</u>	1135	1159	-	751
		1108		
<u>40</u>	Zuordnung problematisch wegen C_4F_9 -Gruppe im Molekül			
<u>44</u>	1142	1078		739
		1052		

Tabelle 16: Zuordnungsvorschläge zu IR-Absorptionen von
Pyrrol-Derivaten (Angaben in cm^{-1})

Verbin- dung	ν_{NH}	ν_{CH} (arom.)	ν_{CC} ν_{CN}	δ_{CH} (aliph.)	γ_{CH}	sonstige
<u>1</u>	-	-	1401 1325 1300	-	-	2973 ($\nu_{\text{C-H}}$ aliph.) 1446, 1348 (δ_{CH_3}) 1325 ($\nu_{\text{CN, N-CH}_3}$) (?)
<u>2</u>	-	3135	1393 1336 (?)	-	985 825	2961 ($\nu_{\text{C-H}}$ aliph.) 1441 (δ_{CH_3}) 1316 ($\nu_{\text{CN, N-CH}_3}$)
<u>3</u>	-	-	1434 1379 1345	-	-	2942 ($\nu_{\text{C-H}}$ aliph.) 1434, 1379 (δ_{CH_3}) (?) 1291 ($\nu_{\text{CN, N-CH}_3}$)
<u>4</u>	-	-	1390 1362 1318	-	-	-
<u>5</u>	-	-	1456 1300 1254 (?)	-	-	-
<u>6</u>	-	3135 3120	1371 1358 1300 1288 1251	-	980 831	-

Tabelle 16 (Fortsetzung):

Verbin- dung	ν_{NH}	ν_{CH} (arom.)	ν_{CO} ν_{CN}	δ_{CH} (aliph.)	γ_{CH}	sonstige
<u>7</u>	-	3130 3105	1350 1299 1242 (?)	-	991	-
<u>8</u>	-	-	1391 1320	-	-	-
<u>9</u>	wegen Thermolabilität nicht bestimmt					
<u>10</u>	-	-	1441	-	-	1030 ($\nu_{\text{C-N}}$ Pyridin)
<u>11</u>	-	-	1475 1391 1375	-	995 983	-
<u>12</u>	-	-	1404 1320 1298	-	-	-
<u>20</u>	-	-	1543 1541 1536 1488	-	-	-
<u>21</u>	3455	-	1509 1404	-	-	-
<u>22</u>	3455	-	1509 1431 1408 1317	-	-	-

Tabelle 16 (Fortsetzung):

Verbin- dung	ν_{NH}	ν_{CH} (arom.)	ν_{CC} ν_{CN}	δ_{CH} (aliph.)	γ_{CH}	sonstige
<u>23</u>	-	-	1441 1402 1318	-	-	2958 ($\nu_{\text{C-H}}$ aliph.) 1462, 1318 (δ_{CH_3})
<u>24</u>	-	-	1451 1420 1375 1321	-	-	2960 ($\nu_{\text{C-H}}$ aliph.) 1472, 1464 (δ_{CH_3})
<u>25</u>	-	3135	1500 1388 1331	1069 (?)	993	2963 ($\nu_{\text{C-H}}$ aliph.) 1465, 1388, 1331 (δ_{CH_3}) (?) 1309 ($\nu_{\text{CN}}, \text{N-CH}_3$)
<u>26</u>	-	-	1479 (?) 1469 1353 1340	1048	-	2950 ($\nu_{\text{C-H}}$ aliph.) 1469, 1353, 1340 (δ_{CH_3}) (?)
<u>27</u>	3461	3140	1508 1404	1019	942 812	-
<u>28</u>	3480	3125	1518 1500 1412	1069 (?)	965 820	-
<u>29</u>	3361	3122	1491 1409	-	834 649 (?)	-

Tabelle 17: Zuordnung der asymmetrischen und der symmetrischen SO_2 -Valenzschwingung (Angaben in cm^{-1})

Verbindung	ν_{as}	ν_{s} (berechnet)	ν_{s} (gefunden)
<u>38</u>	1402	1195	1199
<u>39</u>	1388	1186	?
<u>40</u>	1392	1189	1190
<u>41</u>	1405	1197	1201
<u>42</u>	1390	1187	1188
<u>43</u>	1411	1202	1210(?)
$\text{C}_4\text{F}_9/\text{NH}_2^{+})^{+})$	1398	1193	1198
$\text{C}_8\text{F}_{17}/\text{NH}_2^{+})^{+})$	1395	1191	1189
<u>32</u>	1380	1181	1180

^{+))} bedeutet: $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NHC(O)NH}_2$ und $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NHC(O)NH}_2$

Tabelle 18: Zuordnung der charakteristischen Harnstoff-
banden

Verbindung	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=O}+\delta_{\text{N-H}}}$	$\nu_{\text{C-N}}$
<u>38</u>	3303 3120	1690	1545(?)	1465(?)
<u>39</u>	3418 3353	1729	1578(?)	1441
<u>40</u>	3295 3148	1702	?	1483(?)
<u>41</u>	3252 3165(?)	1730 1691	1580	1435(?)
<u>42</u>	3462 3170	1688	1539(?)	1453
<u>43</u>	3391 3100	1618	1579	1452

Tabelle 19: Zuordnung der Schwingungsbanden von
Seienophen-Derivaten

Verbindung	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C-C}}$	$\delta_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C-Se}}$	$\gamma_{\text{C-H}}$
<u>30</u>	3100	1418	1044	797	805 698
<u>31</u>	3083	1421 1411	990(?)	810(?)	571(?)

Tabelle 20: Zuordnung der Schwingungsbanden von
Melamin-Derivaten

Verbindung	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-C}}$	$\gamma_{\text{C-N}}$
<u>34</u>	3405	1575 1342	811
<u>35</u>	3480	1570 1340	809

2. Diskussion der ^{19}F -NMR-Spektren

Die ^{19}F -chemischen Verschiebungen der fluorhaltigen Substituenten sind zunächst eine Funktion des Fluorierungsgrades der $\text{CCl}_n\text{F}_{3-n}\text{S}$ -Gruppe (Variationen von n) und ferner von der Art und Position des Atoms, an den der Mercapto-Schwefel gebunden ist, abhängig. Der Wert n bestimmt häufig grob den Bereich, in dem das entsprechende Signal anzutreffen ist, während der Bindungspartner der Mercapto-Gruppe die Lage des Erwartungswertes schärfer eingrenzt. So absorbiert die CF_3S -Gruppe im allgemeinen zwischen 37 und 46 ppm (bezogen auf CCl_3F)⁽²⁴⁵⁾⁽²⁴⁶⁾⁽²⁴⁷⁾⁽²⁴⁸⁾. Einen Grenzfall bilden die $\text{CF}_3\text{S-N}$ -Derivate, deren ^{19}F -Signale bei 52 ± 4 ppm erscheinen⁽²⁵¹⁾⁽²⁵²⁾⁽²⁵³⁾⁽²⁵⁵⁾. Die CClF_2S -Gruppe liefert Absorptionen zwischen 28 und 35 ppm⁽¹⁾⁽²⁴⁹⁾⁽²⁵⁰⁾; im Falle substituierter Aromaten kann der Bereich bis auf wenige Ausnahmen auf 29,5 bis 31 ppm eingegrenzt werden. $\text{CClF}_2\text{S-N}$ -Verbindungen liefern Peaks bei 35 bis 39 ppm⁽²¹³⁾⁽²⁵⁴⁾⁽²⁵⁶⁾. Für die CCl_2FS -Gruppierung schließlich werden speziell an Aromaten Werte zwischen 20,5 und 24 ppm beobachtet⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾. Beispiele aus der N-funktionellen Chemie zeigen Verschiebungen bis 27,5 ppm⁽²¹³⁾.

Wie schon in der Abhandlung über die Infrarot-Spektren angedeutet, sind über Verbindungen mit der CClF_2SO_2 -Gruppe keinerlei spektroskopische Arbeiten

bekannt geworden. Da die Schwefel-Oxidation im Falle der CF_3S -Gruppe zu einer Hochfeldverschiebung um ca. 30 ppm führt¹⁾²⁾³⁾²⁵⁷⁾²⁵⁸⁾²⁵⁹⁾, ist ähnliches Verhalten auch für teilchlorierte Substituenten zu erwarten.

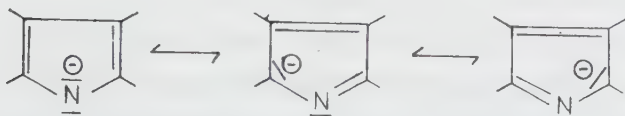
Bezüglich des CF_3Se -Substituenten ist das Datenmaterial längst nicht so reichhaltig, wie dies beim Schwefel-Analogen der Fall ist. Bei Kohlenstoff⁵⁰⁾²⁰⁹⁾- bzw. Halogen-Substitution²⁰⁹⁾ streuen die Meßwerte zwischen 32 und 42 ppm. An entsprechend substituierten Aromaten wurden keinerlei ^{19}F -NMR-Untersuchungen angestellt. N-Substitution führt wie erwartet zu einer Hochfeldverschiebung bis ca. 46 ppm²⁶⁰⁾.

2.1. Pyrrol-Derivate

Systematische Untersuchungen³⁾ an $\text{CCl}_n\text{F}_{3-n}\text{S}$ -Pyrrolen zeigten, daß eine Gruppe in β -Stellung bis zu 1 ppm zu höherem Feld verschoben absorbiert als der gleiche Substituent in α -Stellung. Eine Begründung hierfür mag in der größeren räumlichen Nähe des elektronegativen N-Atoms im Pyrrol-Ring liegen (induktiver Effekt). Deutlich wird dies beim Vergleich des 2-Trifluormethylmercapto-pyrrols ($\delta = 46,02$ ppm) mit dem 3-Isomeren ($\delta = 46,35$ ppm)³⁾. Die Gegenüberstellung von 2,5-Bis(trifluormethylmercapto)pyrrol ($\delta = 44,82$ ppm) und dem 2,4-Isomeren ($\delta = 45,18$; 45,85 ppm) ist nicht derartig aufschlußreich, da bei letzterer Verbindung

Zuordnungsprobleme auftreten. Aus dieser Sicht ist das neue 3,4-Isomere 28 interessant. Es bestätigt den genannten Trend ($\delta=45,44$ ppm). Die Tieffeldverschiebung gegenüber der einen der beiden CF_3S -Gruppen des erwähnten 2,4-Isomeren (45,85 ppm) mag auf sterische Wechselwirkungen der benachbarten Substituenten bei der 3,4-Verbindung zurückzuführen sein. Konsequentergefortgeführt erhellt aus dem Gesagten, daß die Zuordnung der beiden Signale des 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrol umgekehrt zu Niemann³⁾ vorgenommen werden muß: 42,16 ppm (2,5) und 43,26 ppm (3,4). Auf dieser Basis lassen sich einige Verschiebungswerte bei den dargestellten Präparaten gut deuten (Tabelle 21):

a) Partielle Abstraktion des N-H-Protons am vierfach substituierten Pyrrol-Kern, wie sie in den „Basen-Addukten“ 9-11 der Fall ist, sollte primär zu einer Erhöhung der Ladungsdichte am Stickstoff und weiter, aufgrund der kanonischen Mesomerie-Grenzstrukturen auch in den Positionen 2 und 5 führen:



Dies erklärt die Hochfeldverschiebung gegenüber dem Stamm-Heterocyclus. Der etwas schwächer ausgeprägte

Effekt in der gleichen Richtung an der 3- und 4-Position mag induktiv bedingt sein.

b) Die N-Metallderivate 4-7 zeichnen sich ^{19}F -NMR-spektroskopisch gegenüber den Pyrrolen, von denen sie abgeleitet sind, durch eine Tieffeldverschiebung aus, die bei den Gruppen in 2,5-Stellung deutlicher zu bemerken ist als bei denen in 3,4-Stellung. Gründe hierfür mögen in der erhöhten sterischen Hinderung liegen. Bedingt durch das Vorhandensein zweier Pyrrol-Reste am Metallatom sollten die CF_3S -Gruppen in α -Position dies am deutlichsten „spüren“. Das Silbersalz 8 bildet eine Ausnahme (Verschiebung zu höherem Feld), die durch die Wahl des anderen Lösungsmittels bedingt sein kann (Äthanol), andererseits jedoch auch den größeren ionischen Anteil der N-Ag-Bindung wiedergibt.

c) Betrachtet man die ^{19}F -NMR-Daten von 12 und 13, so erkennt man beim Vergleich mit der N-H-Verbindung, daß die Signale der 3,4-Substituenten stärker zu tieferem Feld verschoben worden sind als die in 2,5-Position. Dieser Effekt ist nicht ohne weiteres zu deuten; CF_3S als -I-Substituent²⁾ läßt umgekehrte Verhältnisse erwarten. Eine vernünftige Erklärung ist nur im Zuge einer Rückkehr zu der alten, umgekehrten Zuordnung der CF_3S -Signale des Stamm-Heterocyclus möglich, die dann jedoch im Widerspruch zu allen bisher zitierten Ergebnissen steht. An dieser Aporie

zeigt sich die Problematik einfacher Modelle, welche die chemische Verschiebung allein aus der Elektro-negativität und dem Rauman-spruch von isolierten Grup-pierungen ableiten.

d) Ersatz von Wasserstoff durch Chlor in den dreifach CF_3S -substituierten Pyrrolen ($2,3,5\text{-Derivat}^{(3)} \rightarrow \underline{21}^1$); $\underline{27} \rightarrow \underline{22}$) führt bei den Signalen aller CF_3S -Gruppen zu einer Tieffeldverschiebung, die zwischen 0,5 und 1,5 ppm - je nach Position - schwankt. Gründe für diesen Effekt können im größeren sterischen Anspruch des Cl-Atoms, aber auch in dessen Einfluß auf den paramagne-tischen Abschirmparameter $\sigma_{\text{para}}^{261}$ (Anregung von Elek-tronen aus tiefliegenden Orbitalen; Entschirmung) lie-gen. In jedem Fall sollten die benachbarten CF_3S -Grup-pen besonders stark betroffen, die Verschiebung der Signale dort am ausgeprägtesten sein. Nach der in Ta-belle 21 gegebenen Zuordnung der Positionen trifft das in der Tat zu.

e) Uneinheitlich sind die Ergebnisse beim Vergleich N-Methyl-substituierten Pyrrole mit den entsprechen-den Stammverbindungen. Während bei 1 eine schwache Tieffeldverschiebung zu registrieren ist, zeigen 2, 3, 23 und 24 Hochfeldverschiebungen. Dies mag den ambivalenten Charakter der CH_3 -Gruppe widerspiegeln: +I-Effekt ($\rightarrow$ Hochfeldverschiebung) neben erhöhtem Rauman-spruch ($\rightarrow$ Tieffeldverschiebung). Letzteres soll-

te in der Tat beim sterisch anspruchsvollsten Molekül, dem vierfach CF_3S -substituierten Pyrrol zum Tragen kommen. Andererseits sind die Verschiebungsdifferenzen zu gering um tragfähige Schlüsse daraus zu ziehen; die Gefahr artifizieller Konstruktionen liegt nahe.

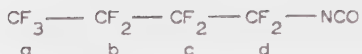
f) Die für substituierte Aromaten ungewöhnliche Lage der ^{19}F -NMR-Signale des Bipyrrrolyls 20 (Verschiebung gegenüber dem tetrasubstituierten Pyrrol: bis zu 8 ppm!) zwingt zusammen mit der offenbar veränderten Symmetrie des Moleküls (vier Signale anstelle von zweien) zu dem Schluß, daß die Pyrrol-Kerne nicht über N sondern vielmehr über je ein α - bzw. β -C-Atom verknüpft sein müssen. Die paarweise Äquivalenz der CF_3S -Gruppen, die aus der Anzahl der NMR-Signale folgt, verlangt für das Molekül eine Symmetrieebene oder ein Symmetriezentrum. Letzteres wird durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Die ausgeprägte Tieffeldverschiebung kann mit den starken sterischen Wechselwirkungen der CF_3S -Gruppen erklärt werden; diese verhindern auch die Ausbildung einer N-N'-Bindung. Durch die Existenz eines vierbindigen Ring-C-Atoms geht die Aromatizität des Systems verloren; hieraus Rückschlüsse auf die ^{19}F -chemische Verschiebung zu ziehen, erscheint jedoch nicht zulässig²⁶¹). Interessanterweise zeigt $\text{CF}_3\text{S-CN}$, ein Molekül, das ein Strukturmerkmal

von 20 wiedergibt, ein Signal bei 38,8 ppm²⁶²). - Das Kopplungsmuster der vier Peaks wird durch die Nicht-äquivalenz der vier CF₃S-Gruppen an jedem der beiden Pyrrol-Kerne zu kompliziert, um gedeutet werden zu können. Dies ist um so mehr erschwert, als die Existenz der paramagnetischen Spezies - des Dissoziationsprodukts in Lösung - zu einer Linienverbreiterung und somit zu unzureichender Auflösung führt.

Bei 29, einem Abkömmling des 2,4-Bis(trifluormethylmercapto)pyrrols³), fällt die enge Nachbarschaft der ursprünglich weiter auseinander liegenden Signale auf (2,4: δ = 0,67 ppm; 29: 0,11 ppm). Die Tieffeldverschiebung gegenüber dem Stamm-Heterocyclus betrifft zwar sowohl den Substituenten in 2- als auch den in 4-Position, nimmt jedoch bei letzterem deutlich größere Werte an. Hierin liegt ein Kriterium für die vorgeschlagene Struktur (5,5'-Verknüpfung), die zu einer räumlich engen Nachbarschaft der 4,4'-CF₃S-Gruppen mit der N-H-Funktion des jeweils anderen Pyrrol-Rings und damit zu einer Verschiebung des korrespondierenden Signals zu höheren Frequenzen führt.

2.2. Harnstoff-Derivate

Die ¹⁹F-chemische Verschiebungen der C₄F₉-Gruppe in den Verbindungen 38-43 streuen um die von Behrend¹⁷⁹) für das entsprechende Sulfonylisocyanat gefundenen Werte:



$\delta_a = 80,4 \text{ ppm}$; $\delta_b = 125,2 \text{ ppm}$; $\delta_c = 120,2 \text{ ppm}$;

$\delta_d = 112,7 \text{ ppm}$

Tabelle 22 gibt die entsprechenden Daten wieder.

Eine Diskussion der Einflüsse verschiedener Harnstoff-Substituenten auf die Lage der ^{19}F -NMR-Signale wäre bei derartig geringen Differenzen reine Spekulation. Kopplungskonstanten $J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F})$ wurden registriert, soweit dies die Auflösung des Spektrums gestattete; sie sind im experimentellen Teil aufgeführt. Eine eindeutige Zuordnung und Abklärung der beeinflussenden Faktoren aus dem Harnstoff-Rest muß an dieser Stelle entfallen, da diese nur durch Doppelresonanz-Experimente widerspruchsfrei zu ermöglichen sind. Aus dem Grunde soll auch auf die Übernahme der entsprechenden Behrend'schen Werte¹⁷⁹⁾ verzichtet werden.

Vergleicht man die für die C_6F_5 -Gruppe in 38 gemessenen Werte ($\delta_{\text{ortho}} = 145,89$; $\delta_{\text{para}} = 156,91$; $\delta_{\text{meta}} = 164,13 \text{ ppm}$) mit den Werten für $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$ ²⁶³⁾ ($\delta_{\text{ortho}} = 163,6$; $\delta_{\text{para}} = 174,1$; $\delta_{\text{meta}} = 165,7 \text{ ppm}$), so fallen die großen Unterschiede auf, die zu einer „Vertauschung“ der δ_{para} - und δ_{meta} -Absorptionen führen. Reihenuntersuchungen an C_6F_5 -Derivaten zeigen jedoch, daß dies kein ungewöhnliches Phänomen ist; große Streuungen der NMR-Daten sind in dieser Verbindungsklasse²⁶³⁾ die

Norm. Am nächsten liegen die Werte von 38 bei denen für das Derivat $C_6F_5CH_3$ ($\delta_{ortho}=144,0$; $\delta_{para}=159,3$; $\delta_{meta}=164,3$ ppm). In der Tat stellt bezüglich des para-F-Signals nicht 38 sondern $C_6F_5NH_2$ die Ausnahme dar. Der Grund hierfür liegt im +M-Effekt der NH_2 -Gruppe²⁶³⁾, der in 38 durch Keto-Substitution und eine weitere elektronegative Gruppe ($C_4F_9SO_2$) stark abgeschwächt wird.

2.3. Sonstige Verbindungen

a) Unter den bisher noch nicht erwähnten Verbindungen sind zunächst jene hervorzuheben, in denen die Perhalogenmethylmercapto-Gruppe direkt an einen aromatischen Ring gebunden ist. 30 und 31 stellen als Selenophen-Derivate die ersten Vertreter dieser Klasse dar. Die ^{19}F -NMR-Absorptionen fallen mit 46,43 und 45,35 ppm in den klassischen „Aromatenbereich“, wobei die Analogie zu den entsprechenden Thiophenen²⁾ (46,2 bzw. 45,2 ppm) noch ausgeprägter als gegenüber den Pyrrol-Derivaten³⁾ (46,02 bzw. 44,82 ppm) ist. Auf diese Weise wird einmal mehr die ausgeprägte Ähnlichkeit der beiden „Chalkogen-Heterocyclen“ reflektiert. 2-Trifluormethylmercapto-furan¹⁾ absorbiert mit 44,9 ppm von allen analogen Heterocyclenderivaten bei tiefstem Feld; die Reihenfolge ist somit $\delta(\text{Furan-Derivat}) < \delta(\text{Pyrrol-Derivat}) < \delta(\text{Thiophen-Derivat}) < \delta(\text{Selenophen-Derivat})$.

Diese Sequenz findet eine Parallele in Untersuchungen über das Maß der Rückbindung vom Heterocyclus zum Substituenten²⁶⁴⁾ und damit der π -Elektronendichte und „Aromatizität“ des jeweiligen Rings. Selenophen wurde dabei²⁶⁴⁾ allerdings nicht mit einbezogen; das Extremverhalten bezüglich Elektronen-Donator-Eigenschaften widerspricht vielmehr anderen Literaturangaben⁸⁾. Immerhin stellt die potentielle Verwendung einer CF_3S -Gruppe als „Elektronendichte-Sonde“ ein interessantes Marginalium dieser Chemie dar.

Die Absorption von 33 bei 42,55 ppm liegt nahe bei dem Wert für das monosubstituierte Derivat³⁾ (43,05 ppm); die geringfügige Tieffeldverschiebung mit zunehmendem Substitutionsgrad ist ein vertrauter Effekt in der Fünfring-Heterocyclenchemie.

Das Signal der Sulfonylverbindung 32 (58,56 ppm) kann wegen mangelnder Vergleichsmöglichkeit nicht mit Literaturwerten verglichen werden, jedoch lassen die eingangs erwähnten Analogieschlüsse aus der CF_3S -Chemie den gefundenen Wert als charakteristisch erscheinen.

b) Eine weitere Gruppe von Präparaten umfaßt jene mit N-gebundenen Mercaptogruppen. 36 (53,51 ppm), 37 (51,65 ppm) und das bereits zitierte Pyrrol-Derivat 12 (N-SCF_3 : 49,32 ppm) fügen sich gut in den von der Literatur abgesteckten Rahmen (vgl.oben).

Ähnliches gilt für 34 (37,80 ppm) und 35 (24,57 ppm) obwohl das Vergleichsmaterial hier von geringerem Umfang ist. Die N-gebundene CF_3Se -Gruppe in 13 tritt bei 41,11 ppm in Resonanz und reflektiert mit dieser, für Stickstoff-Substitution extrem tiefen Lage die Sonderstellung des N-Atoms als Bestandteil des aromatischen Sextetts.

c) Die Absorption von 44 (22,48 ppm) findet Parallelen in den kürzlich dargestellten ¹⁸²⁾ Verbindungen $\text{CF}_3\text{SeGeH}_3$ ($\delta=25,5$ ppm) und $(\text{CF}_3\text{Se})_2\text{GeH}_2$ ($\delta=24,3$ ppm) sowie in der CF_3Se -Silizium-Chemie¹⁸⁰⁾²⁶⁵⁾; $(\text{CF}_3\text{Se})_4\text{Si}$ liefert ein Signal bei 22,5 ppm¹⁸⁰⁾. Die bei den angegebenen Germanium-Derivaten beobachtete zunehmende Entschirmung mit wachsendem Substitutionsgrad stellt eine Parallele zu dem entsprechenden Phänomen in der Silizium-Chemie¹⁸⁰⁾ dar. Die Begründung ist im sterischen Anspruch der CF_3Se -Gruppen zu suchen.

d) Die Produkte aus den Umsetzungen von 12 mit Alkoholen, Thiolen und Aminen 14 - 19 (Übertragung der CF_3S -Gruppe) wurden überwiegend mit Hilfe der ¹⁹F-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Dies gelingt eindeutig, da einige der Verbindungen und ihre ¹⁹F-Signale bereits durch unabhängige Synthese bekannt sind (14 und 19), die übrigen aufgrund der sehr charakteristischen Bereiche, in denen die CF_3S -Gruppe jeweils in Resonanz tritt, zu identifizieren sind ($\text{CF}_3\text{S-O-}$:²⁵³⁾)

Tabelle 21: Übersicht der ^{19}F - chemischen Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten $J_{\text{CF}_3\text{S}}$ -substituierter Pyrrole

Verbindung	δ [ppm]	(Kopplungsmuster) (Ringposition)	$J(\text{F},\text{F})$ [Hz]
1	42,04	(m) (2,5)	
	42,94	(m) (3,4)	
2	43,10	(q) (3)	1,75
	44,20	(s) (5)	
	44,26	(q) (2)	
3	44,65	(s) (2)	
4	41,82	(m) (2,2',5,5')	
	43,47	(m) (3,3',4,4')	
5	41,80	(m) (3,3')	
	42,07	(s) (5,5')	
	43,13	(m) (2,2')	
6	42,42	(m) (3,3')	
	43,54	(s) (5,5')	
	44,04	(m) (2,2')	
7	44,26	(s) (2,2',5,5')	
8	42,85	(m) (2,5)	
	44,08	(m) (3,4)	
9	42,76	(m) (2,5)	
	43,72	(m) (3,4)	

Tabelle 21 (Fortsetzung):

Verbindung	δ (ppm)	(Kopplungsmuster) (Ringposition)	J(F,F) [Hz]
<u>10</u>	43,19	(m) (2,5)	
	44,09	(m) (3,4)	
<u>11</u>	42,91	(m) (2,5)	
	44,06	(m) (3,4)	
<u>12</u>	41,41	(m) (2,5)	
	41,86	(m) (3,4)	
	49,32	(sept)(1)	1,4
<u>13</u>	41,91	(m) (2,5)	
	42,42	(m) (3,4)	
	41,11	(sept)(1-CF ₃ Se)	1,75
<u>20</u>	34,75	(m)	
	35,67	(m)	
	37,34	(m)	
	38,54	(m)	
<u>21</u> ¹⁾	42,43	(q) (3)	1,7
	43,01	(s) (5)	
	43,40	(q) (2)	
<u>22</u>	42,91	(q) (2)	1,75
	43,32	(sept)(3)	
	43,51	(q) (4)	
<u>23</u>	42,45	(q) (3)	1,75
	42,94	(s) (5)	
	43,63	(q) (2)	

Tabelle 21 (Fortsetzung):

Verbindung	δ [ppm]	(Kopplungsmuster) (Ringposition)	J(F,F) [Hz]
<u>24</u>	43,29 (m) (2)		
	43,51 (m) (3)		
	43,72 (m) (4)		
<u>25</u>	45,12 (s) (2)		
	45,54 (s) (4)		
<u>26</u>	44,07 (s) (2,5)		
<u>27</u>	43,49 (q) (2)		1,77
	43,84 (m) (3)		
	45,00 (q) (4)		
<u>28</u>	45,44 (s) (3,4)		
<u>29</u>	44,52 (s)		
	44,63 (s)		

Tabelle 22: Übersicht der ^{19}F - chemischen Verschiebungen δ und der Kopplungskonstanten J von Harnstoffderivaten

Verbindung	$\delta(\text{C}_4\text{F}_9)$ [ppm] (Kopplungsmuster)	J(F,F) [Hz]	Sonstige Absorptionen
<u>38</u>	81,13 (m) 111,47 (m) 121,08 (m) 126,24 (m)		C_6F_5 $\delta(\text{ortho-F}) =$ 145,89 ppm (d) $J(\text{F,F}) = 20$ Hz $\delta(\text{para-F}) =$ 156,91 ppm (t) $J(\text{F,F}) = 21$ Hz $\delta(\text{meta-F}) =$ 164,13 ppm (m)
<u>39</u>	80,37 (t) 110,51 (t) 120,44 (m) 125,32 (m)	10 15 u.a.15	
<u>40</u>	80,74 (t von t) 111,22 (t von m) 120,69 (m) 125,39 (t von m)	10; 2 u.a.14 14	$\text{CF}_3\text{S:}$ $\delta = 52,11$ ppm (s)
<u>41</u>	80,78 (t von t) 111,13 (t von m) 120,89 (m) 125,59 (t von m)	10 2,5 u.a.15 u.a.15	

Tabelle 22 (Fortsetzung):

Verbindung	δ (C ₄ F ₉) [ppm] (Kopplungsmuster)	J(F,F) [Hz]	Sonstige Absorptionen
<u>42</u>	80,28 (t)	12	
	110,78 (t)	14,5	
	120,35 (m)		
	125,14 (t von m)	u.a. 14,5	
<u>43</u>	80,18 (t)	10,5	
	112,25 (t)	15	
	120,22 (t)		
	124,92 (t)	15	

3. Diskussion der ^1H -NMR-Spektren

3.1. Pyrrol-Derivate

Die Neigung, Wasserstoffbrücken auszubilden, führt bei Protonenresonanzmessungen an Pyrrol-Derivaten zu ausgeprägten Lösungsmittel- und Konzentrationsabhängigkeiten²⁶⁶⁾²⁶⁷⁾. Dies fällt vor allem bei Verbindungen mit unsubstituiertem Ringstickstoff ins Gewicht; aber auch Wechselwirkungen mit dem π -System spielen eine Rolle. Letzteres gilt vor allem bei Verwendung von aromatischen Solventien (z.B. Benzol²⁶⁸⁾). Niemann³⁾ zeigte, daß die Unterschiede in C_6F_6 als Lösungsmittel je nach Konzentration bis zu 0,5 ppm betragen können. Die diagnostische Bedeutung (Zuordnung der Ringpositionen) von ^1H -chemischen Verschiebungen muß in der Pyrrol-Chemie also mit gewissen Vorbehalten betrachtet werden. Im übrigen tritt eine derartige Problemstellung im Rahmen der vorliegenden Arbeit allenfalls bei zwei Verbindungen auf: 25 und 29. Bei 25 kann auf die Position des Cl-Atoms am Pyrrol-Kern auf Grund spektroskopischer Daten nicht eindeutig geschlossen werden. Wegen der Substitution am Stickstoff kann auch keine Betrachtung der Kopplungskonstante $J(\text{C-H}, \text{N-H})$ herangezogen werden, die wegen der geringen Abhängigkeit von äusseren Einflüssen³⁾²⁶⁹⁾²⁷⁰⁾²⁷¹⁾ in dieser Beziehung häufig von Wert ist. Der Eintritt des Cl-Substituenten in die 2-Stel-

lung kann hingegen aus mechanistischen Aspekten mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit geschlossen werden (vgl. theoretischer Teil).

Bei 29 stellt sich die Frage nach der Verknüpfung der beiden Pyrrol-Ringe. Neben Hinweisen aus der ^{19}F -NMR-Spektroskopie kann hierbei auch die außergewöhnlich ausgeprägte Tieffeldverschiebung des N-H-Signals herangezogen werden. Eine Differenz von ca. 1,9 ppm gegenüber dem „Monomeren“, 2,4-Bis(trifluormethylmercapto)pyrrol, kann nur mit der Annahme erklärt werden, daß der Ringstrom zweier Pyrrol-Ringe jedes der beiden N-gebundenen Protonen entschirmt. Mit der Voraussetzung der angenäherten sp^2 -Geometrie an den verknüpften Kohlenstoffen und am Stickstoff folgt eine Bindung zwischen den α -Positionen der Ringe als einzig plausible Möglichkeit.

Das Datenmaterial aus den übrigen Pyrrol-Derivaten (Tabelle 23) hat lediglich Bedeutung für das Studium von Substituenteneinflüssen auf die chemische Verschiebung in der Protonenresonanz.

Betrachtet man die Reihe der N-Methyl-substituierten Pyrrole und nimmt die von Niemann³⁾ dargestellten Verbindungen (2-mono- CF_3S : $\delta(\text{CH}_3) = 3,70$ ppm; 2,5-bis- CF_3S : 3,93 ppm) hinzu, so erkennt man eine zunehmende Entschirmung der CH_3 -Gruppe mit wachsendem Substitutionsgrad. Dieser Trend stimmt mit dem Charakter

der CF_3S -Gruppe²⁾ (-I-, -M-Substituent) überein. Sukzessiver Ersatz von CF_3S durch Cl bewirkt zunehmende Abschirmung. Da beide Substituenten ungefähr gleiche Elektronegativität besitzen (Cl: 2,83¹⁸¹⁾; CF_3S : 2,7272²⁷³⁾), scheint der ausgeprägtere -M-Effekt der CF_3S -Gruppe den Ausschlag zu geben. Ähnliche Verhältnisse zeigen sich beim Vergleich des N-H-Signals von 21 und 22 mit dem des vierfach CF_3S -substituierten Pyrrols³⁾ ($\delta=9,62$ ppm). Der Einfluß der Ringposition einer CF_3S -Gruppe auf die Lage des N-H-Peaks ist offenbar gering zu veranschlagen. Dies lehrt ein Vergleich von 27 mit dem 2,3,5-Isomeren³⁾ ($\delta=9,10$ ppm) bzw. von 28 mit dem 2,5-Isomeren³⁾ ($\delta=8,6$ ppm).

Eine Diskussion der Shifts der Quecksilbersalze 6 und 7 im Vergleich zu den N-H-Verbindungen erscheint wegen der Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel nicht sinnvoll. Von Interesse ist hingegen die Kopplungskonstante $J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$, die eine gute Parallele in entsprechenden vinyllischen Systemen hat²⁷⁴⁾.

Bei der Betrachtung der Basenaddukte 9, 10 und 11 ergibt sich die Überlegung, durch Vergleich mit den reinen Basen (NH_3 , Pyridin, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$) bzw. den reinen Salzen (z.B. den entsprechenden Hydrochloriden) den Ionencharakter der Verbindungen abzuschätzen. Falls sich das Proton überwiegend bei der Base aufhält (ionische Form, positiv geladener Basenstickstoff), sollte

sich das in einer Verschiebung der Wasserstoff-Signale der Base zu tieferem Feld bis in die Nähe der Werte von Hydrochloriden niederschlagen. Bei 10 wird in der Tat derartiges beobachtet (Pyridin: $\delta = 7,00$; $7,60$; $8,60$ ppm²⁷⁵). Die Werte des Hydrochlorids ($\delta = 8,30$; $8,90$; $9,04$ ppm²⁷⁵) werden nicht ganz erreicht, im Falle von 11 jedoch sogar übertroffen ($\delta = 2,94$ ppm²⁷⁵). Die Begründung hierfür liegt zumindest teilweise in der Wahl des Lösungsmittels. Hydrochloride werden in wäßriger Lösung vermessen, während in den hier angestellten Untersuchungen C_6F_6 Verwendung fand. Allein die Tatsache, daß dabei ein ausreichender Lösungsprozeß stattfindet, kann den ionischen Charakter der Verbindungen als nicht allzu groß erscheinen lassen. - Die ausgeprägte Tieffeldverschiebung des N-gebundenen Protons ist durch die Wasserstoff-Brücke zum freien Elektronenpaar der Base bedingt und repräsentiert ein bekanntes Phänomen²⁶¹).

3.2. Harnstoff-Derivate

Bei der Betrachtung der Protonenresonanz-Spektren der substituierten Harnstoffe (Tabelle 24) zeigt sich, daß die eindeutige Zuordnung der beiden N-gebundenen Wasserstoffatome nicht immer möglich ist. So wird bei 39 und 41 nur jeweils ein N-H-Signal beobachtet, das andere ist, wahrscheinlich aufgrund von Quadrupol-Verbreiterung, durch das Grundrauschen über-

deckt. Die Zuordnung bei 40 kann wegen der extremen Verschiebung des einen Signals versuchsweise vorgenommen werden. Eindeutig liegen die Verhältnisse bei den Verbindungen 42 und 43, da die Kopplung mit C-gebundenem Wasserstoff die N-Protonen unterscheidbar macht. Die teilweise großen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der einzelnen Verbindungen sind durch Verwendung sehr verschiedener Solventien (d_6 -DMSO, $CDCl_3$, d_8 -Dioxan) zumindest zum Teil zu erklären. Die chemischen Verschiebungen und Signalaufspaltungen der Reste R liegen für 39, 42 und 43 in den Erwartungsbereichen²⁷⁶⁾ und bedürfen keines weiteren Kommentars. 41 zeigt das typische Bild des monosubstituierten Furans, das an anderer Stelle¹⁾ bereits in extenso diskutiert wurde. Die dabei gemessenen Kopplungskonstanten entsprechen den bereits zitierten Werten¹⁾.

3.3. Sonstige Verbindungen

30 zeigt das klassische Signalmuster eines 2-monosubstituierten Selenophens¹⁴⁷⁾. Die - verglichen mit 2-Cl- und 2-Br-Selenophen größere Verschiebungsdifferenz von $\delta(3-H)$ und $\delta(4-H)$ (0,26 ppm gegenüber 0,01 bzw. 0,06 ppm) - ermöglicht eine problemlose Trennung der Signale. Dadurch wird auch die direkte Analyse der Kopplungskonstanten zugänglich, die mit $J_{3,4} = 3,8$ Hz,

$J_{3,5}=1,3$ Hz und $J_{4,5}=5,9$ Hz sehr nahe an den entsprechenden Werten der 2-Halogen-substituierten Derivate liegen²⁷⁷⁾. - 31 liefert das erwartete Singulett ($\delta=7,12$ ppm), das gegenüber dem entsprechenden Chlor- und Brom-Derivat zu noch tieferem Feld verschoben ist¹⁴⁷⁾.

32 absorbiert mit $\delta=8,15$ ppm gegenüber dem nicht-oxidierten Analogon²⁾ ($\delta=7,38$ ppm) deutlich bei tieferem Feld. Diese Tatsache reflektiert die Erhöhung der Gruppen-Elektronegativität des Substituenten durch Oxidation des Schwefels. Dieser Zusammenhang ist von der CF_3S -Gruppe her bekannt: Die entsprechenden Thio-phen-Derivate zeigen sehr ähnliche chemische Verschiebungen²⁾; andererseits ist die Tatsache geläufig, daß CF_3SO_2 eine der am stärksten elektronenziehenden Gruppierungen überhaupt darstellt⁶⁵⁾.

Die Einführung einer zweiten CF_3S -Gruppe in den Pyridin-Kern symmetrisch zur ersten und zum Hetero-Atom (33) vereinfacht das ^1H -NMR-Spektrum verglichen mit dem 3-monosubstituierten Derivat³⁾²⁷⁸⁾²⁷⁹⁾. Beim Vergleich mit dem 3- CF_3S -Pyridin³⁾ fällt die deutliche Tieffeldverschiebung des 4-H auf (33: 8,32 ppm; 3- CF_3S -P.: 7,49 ppm), eine Folge von nunmehr zwei benachbarten elektronenziehenden Substituenten. Die Kopplungskonstante $J(2-, 6\text{-H}; 4\text{-H})=2$ Hz liegt nahe dem entsprechenden Wert von 1,88 Hz³⁾.

Die auffällige Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen der Melamin-Derivate (34: $\delta=8,83$ ppm; 35: $\delta=10,22$ ppm), die sich umgekehrt zur Gruppen-Elektronegativität der Substituenten verhält, mag durch die Wahl der unterschiedlichen Lösungsmittel bedingt sein.

Das Protonenresonanz-Spektrum von 36 ist wenig aussagekräftig, da die Absorption der Ringprotonen mit dem N-H-Signal der Seitenkette offenbar zu einem breiten Singulett zusammenfällt ($\delta=8,16$ ppm). Das gleiche Phänomen wird auch beim unsubstituierten Heterocyclus beobachtet²⁷⁵).

Wichtigstes Merkmal des Spektrums der Verbindung 37 ist das Singulett bei $\delta=3,47$ ppm für die N-Methylgruppe, das gegenüber der Ausgangsverbindung (Dublett bei $\delta=2,69$ ppm) deutlich verschoben ist. Als Folge der N-Substitution existiert auch die Kopplung nicht mehr. Die Veränderung der restlichen Signale gegenüber dem Edukt ist vernachlässigbar gering, was die große räumliche Entfernung vom Substitutionsort reflektiert.

Tabelle 23: Übersicht der ^1H - NMR-Spektren substituierter Pyrrole

(chemische Verschiebung δ in ppm;

Kopplungskonstante J in Hz)

Verbindung	δ [ppm] J [Hz]	(Kopplungsmuster)	Zuordnung, Bemerkungen
<u>1</u>	4,23 (s)		CH ₃
<u>2</u>	4,11 (s)		CH ₃
	7,15 (s)		4-H
<u>3</u>	4,01 (s)		CH ₃
<u>6</u>	7,17 (m)		4-H
	6,87 (m)	}	Hg-Satelliten
	7,48 (m)		
	$J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})=55 \text{ Hz}$		
	$J(^1\text{H}, ^{19}\text{F}) = 0,6 \text{ Hz}$		
<u>7</u>	6,94 (s)		3-, 4-H
	6,66 (s)	}	Hg-Satelliten
	7,22 (s)		
	$J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})=51 \text{ Hz}$		
<u>9</u>	4,85 (s, br)		NH ₃
<u>10</u>	7,65 (m)		3-, 5-H
	8,00 (m)		4-H
	8,95 (m)		2-, 6-H
			(jeweils Pyridin- kern)
	14,88 (s)		N-H

Tabelle 23 (Fortsetzung):

Verbindung	δ (ppm) J(Hz)	(Kopplungsmuster)	Zuordnung, Bemerkungen
<u>11</u>	3,19 (s) 14,61 (s)		CH ₃ N-H
<u>21</u>	9,4 (s,br)		N-H
<u>22</u>	9,3 (s,br)		N-H
<u>23</u>	4,21 (s)		CH ₃
<u>24</u>	4,20 (s)		CH ₃
<u>25</u>	3,97 (s) 6,97 (s)		CH ₃ 3-H
<u>26</u>	3,99 (s)		CH ₃
<u>27</u>	7,54 (d) 9,1 (br) J(H,H)=4,5 Hz		5-H N-H
<u>28</u>	7,20 (d) 8,8 (br) J(H,H)=2,9 Hz		2-,5-H N-H
<u>29</u>	7,08 (d) 10,55 (br) J(H,H)=3,5 Hz		4-,4'-H N-H

Tabelle 24: Übersicht der ^1H - NMR-Spektren substituierter Harnstoffe $\text{R}_f\text{SO}_2\text{NHC(O)N}'\text{HR}$
(chemische Verschiebung δ in ppm;
Kopplungskonstanten J in Hz)

Verbindung	Stickstoff - Protonen	Sonstige Protonen
<u>39</u>	$\delta = 9,25$ ppm (br) (N-H; N'-H)	$\delta = 6,9 - 7,7$ ppm (m) (C_6H_5)
<u>40</u>	$\delta = 8,65$ ppm (s) (N-H) $\delta = 12,70$ ppm (N'-H)	
<u>41</u>	$\delta = 10,35$ ppm (s) (N-H; N'-H)	vgl. exp. Teil
<u>42</u>	$\delta = 5,01$ ppm (s) (N-H) $\delta = 6,43$ ppm (d) (N'-H) J = 7,0 Hz	$\delta = 0,8 - 1,9$ ppm (m) (C_6H_{11})
<u>43</u>	$\delta = 6,38$ ppm (m) (N'-H) $\delta = 7,49$ ppm (s) (N-H)	$\delta = 2,61$ (d) J = 4,4 Hz

4. Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren

Die Anwendung dieser spektroskopischen Methode erfolgte auf die Mehrzahl der neu dargestellten Verbindungen; ferner wurden die Signale analoger bereits bekannter Substanzen registriert und gemeinsam in den Tabellen 25-28 niedergelegt. Insgesamt wurden 33 Spektren aufgenommen. Die Motivation für die Anhäufung dieses Datenmaterials ist mehrfacher Art:

- a) ^{13}C -chemische Verschiebungen spiegeln die totale Elektronendichte wieder²⁸⁰⁾. Aussagen über den Einfluß der $\text{CCl}_n\text{F}_{3-n}\text{S}$ -Gruppe auf die elektronischen Verhältnisse im Heterocyclus und umgekehrt über den „Charakter“ des beeinflussenden Substituenten sollten somit möglich sein.
- b) Bei einer Fülle der vorliegenden Verbindungen waren biologische Wirkungen unterschiedlicher Natur und Stärke festgestellt worden. Eine Korrelation zwischen letzterer und Elektronendichte-Parametern kann bei zukünftigen Metabolismus-Studien Bedeutung erlangen.
- c) Bei den vorliegenden Gruppen von Verbindungen handelt es sich um solche, bei denen eine kleine, leicht überschaubare Anzahl sehr ähnlicher Substituenten unterschiedliche Substitutionsgrade bewirkt. Die Zuordnung der entsprechenden ^{13}C -Signale stellt eine reizvolle Aufgabe dar, zumal die Literatur arm an derartigen Untersuchungen²⁸¹⁾²⁸²⁾ ist.

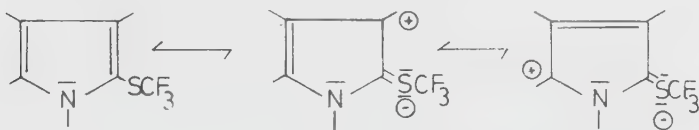
d) ^{13}C - ^{19}F -Kopplungskonstanten haben sich als empfindliche „Sonde“ für Veränderungen in Molekülen (Anbringung zusätzlicher funktioneller Gruppen²⁸³), Homologisierung²⁸⁴) erwiesen. Entsprechende Untersuchungen sollten auch an den vorliegenden Verbindungen von Interesse sein.

e) Schließlich stellt die ^{13}C -NMR-Spektroskopie eine durch Verbreitung der Fourier-Transform-Technik mittlerweile gebräuchliche Methode dar. Insofern repräsentieren die vorliegenden Daten eine Abrundung der dem präparativ arbeitenden Chemiker vertrauten gründlichen Charakterisierung neu dargestellter Substanzen. Dies erscheint umso notwendiger, als entsprechende Literaturangaben z.B. im Falle der Pyrrole äußerst rar sind²⁸²⁾²⁸⁵⁾²⁸⁶⁾²⁸⁷).

Die Spektren wurden an ca. 50%igen Lösungen der Substanzen in CDCl_3 aufgenommen. Im Falle der Quecksilbersalze 4 und 5 sowie der Melamin-Derivate fand wegen auftretender Löslichkeitsprobleme ein Gemisch aus CDCl_3 und $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (1:1) Verwendung. Die Messungen fanden an einem Bruker WH 90-Spektrometer (PFT-Technik) mit Deuterium-Lock bei ca. 20°C statt. Verschiebungen sind in ppm gegen den internen Standard $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ angegeben (positive Werte feldabwärts). Protonenbreitband-Entkopplung ermöglichte die Ausnutzung der Verstärkung durch den Kern-Overhauser-Effekt (NOE).

4.1. Pyrrol-Derivate (Tabelle 25)

Die Ringposition substituierter C-Atome kann einerseits mit Hilfe der off-resonance-Enkopplungstechnik²⁶¹⁾ (substituierte C: Singulett, unsubstituierte C: Dublett), andererseits an der geringeren Intensität²⁸⁸⁾ des Signals im breitbandentkoppelten Spektrum erkannt werden. Letzteres Verfahren beruht auf der größeren Relaxationszeit quartärer C-Atome und hat den Vorteil der Zeitersparnis (Aufnahme nur eines Spektrums mit relativ wenigen Pulsen unter voller Ausnutzung des NOE). Auf diese Weise wird im 2-CF₃S-Pyrrol das Signal bei höchstem Feld eindeutig dem 2-C zugeordnet (gegenüber Pyrrol hochfeldverschoben: -8,87 ppm). Überlegungen bezüglich der übrigen drei Ring-C-Signale beziehen einen -M-Effekt des Schwefels in CF₃S-Gruppe sowie damit verbundene Mesomeriemöglichkeiten ein:



3- und 5-C sollten aufgrund geringerer Ladungsdichte also Tieffeldverschiebungen erfahren; 5-C wird in Analogie zum Pyrrol bei tiefstem Feld erwartet. Für 4-C folgt die geringste Veränderung: Verminderung der Gesamtelektronendichte lediglich auf induktivem Wege als Sekundärerscheinung des -M-Effekts. Entsprechende

Zuordnung liefert gegenüber Pyrrol folgende Veränderungen: 3-C: +13,76; 4-C: +3,36; 5-C: +6,17 ppm. Übertragung der Verhältnisse auf 2,5-bis-CF₃S-Pyrrol zeigt die Additivität der Parameter: für die α -Position berechnet sich eine Abweichung von -2,70 ppm gegenüber Pyrrol (gefunden: -2,84 ppm) für die β -C +17,12 ppm (gefunden: +15,95 ppm).

Ähnliche Überlegungen gelten für den Übergang von den disubstituierten Pyrrolen (2,5 bzw. 3,4 $\hat{=}$ 28) zur tetrasubstituierten Verbindung. Die Veränderung der Signallagen für 28 betragen (gegenüber Pyrrol) +0,73 ppm (β -Pos.) und +10,87 ppm (α -Pos.). Mit den entsprechenden Daten für die 2,5-Verbindung errechnen sich bei Additivität der Inkremente $\delta(\alpha)=126,06$ ppm und $\delta(\beta)=125,75$ ppm. Mit diesen Werten ist eine Zuordnung möglich; die Übereinstimmung ist in einem Fall (α -C) sehr gut, im anderen etwas weniger gut (β). Letzteres reflektiert wohl die Grenzen des einfachen Modells, eine Wechselwirkung der CF₃S-Gruppen zu vernachlässigen. Diese scheint jedoch geringer zu sein als in analogen Nitro-Derivaten²⁸²⁾.

N-Funktionalisierung am tetrasubstituierten Pyrrol bewirkt eine Tieffeldverschiebung der Signale der α -C-Atome. Sie kann pauschal mit sterischen Effekten korreliert werden, zumal eine grobe Beziehung zwischen der Raumerfüllung der Substituenten in 1 (CH₃): 4 (HgNC₄(SCF₃)₄) und 12 (SCF₃) existiert und ähnlich

gelagerte Untersuchungen in der Literatur beschrieben werden²⁸⁹⁾. Der drastische Effekt in 12 (11,36 ppm zu tieferem Feld) ist dabei wohl zum Teil induktiver Natur.

Bei der Betrachtung der N-methylierten Pyrrole fällt zunächst auf, daß totale Substitution der Ring-Wasserstoffatome durch Chlor zu einer ausgeprägten Hochfeldverschiebung führt. Ob es sich bei diesem Phänomen, das auch bei der CF₃S-Gruppe (jedoch durch -M-Effekt kompensiert) beobachtet wird, um eine dem „Schweratom-Effekt“²⁶¹⁾ oder um eine der Anisotropie der CN-Gruppe²⁹⁰⁾ verwandte Erscheinung handelt, sei dahingestellt.

Die Lage der Methyl-Absorption selbst schwankt in einem Bereich von ca. 10 ppm, ohne daß daraus bedeutungsvolle Schlüsse gezogen werden könnten. Eine Verwendung als „Aromatizitäts-Sonde“ zur Abschätzung des Ringstroms verbietet sich, da sterisch anspruchsvolle Substituenten in α -Stellung ebenfalls zu einer Entschirmung führen sollten.

Die Zuordnung der Ring-C-Atome unsymmetrisch substituierter Verbindungen gestaltet sich problematischer. Die entsprechenden Angaben der Tabelle 10 sollten deswegen nur als mit gewisser Wahrscheinlichkeit gültig betrachtet werden. In einigen Fällen (z.B. 25) ist die Zahl der Signale geringer als die der C-Atome, was durch zufällige Koaleszenz von Absorptionen²⁸²⁾ bzw.

durch deren zu geringe Intensität bedingt sein kann.

Die CF_3S -Gruppen absorbieren im ^{13}C -NMR-Spektrum bemerkenswert lagekonstant. Da der entsprechende Bereich nur ca. 2 ppm beträgt, wären Zuordnungen zu Ringpositionen auf dieser Basis rein willkürlich. Anders steht es mit den $^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}$ -Kopplungskonstanten. Zwar streuen auch deren Werte über einen scheinbar nur kleinen Bereich, doch sind derartige Unterschiede bereits signifikant²⁸³⁾. Im hier vorliegenden Fall scheint die Kopplungskonstante von der Ringposition der CF_3S -Gruppe (α oder β) abhängig zu sein. Die Unterschiede können bis zu 3 Hz betragen. Der Vergleich von 2,5-bis- CF_3S -Pyrrol und dem 3,4-Isomeren 28 lehrt, daß CF_3S -Substituenten in α -Stellung eine größere Kopplungskonstante als solche in β -Stellung haben. Dies bestätigt auch die Koaleszenz der Signale für die CF_3S -Gruppen im 2,3,5-tris- CF_3S -Pyrrol. Daß die ^{19}F -chemischen Verschiebungen einen entgegengesetzten Gang aufweisen, bestätigt eine neuere Untersuchung²⁸⁴⁾.

4.2. Thiophen-Derivate (Tabelle 26)

Hier kann vieles von dem, was unter 4.1 festgestellt wurde, übernommen werden. Die durch Vergleich mit Thiophen bestimmten Verschiebungsinkremente betragen für 2- CF_3S -Thiophen ($2\text{-CClF}_2\text{S-T}$): Pos.2:-4,15 ppm (-2,14 ppm); Pos.3:+12,37 ppm (+12,17 ppm); Pos.4:+1,17 ppm (+0,91 ppm); Pos.5:+8,79 ppm (+8,86 ppm).

Das Verständnis der Daten gelingt ebenfalls auf der Basis des konjugativen Effekts der R_fS -Gruppe. Nach dem oben skizzierten Verfahren können nun die Verschiebungen des 2,5-bis- $CF_3S-(CClF_2S-)$ Thiophens berechnet werden: Pos.2,5: 129,55 ppm (131,62 ppm); Pos.3,4: 140,24 ppm (139,78 ppm). Die hervorragende Übereinstimmung mit den gemessenen Daten bestätigt einmal mehr die Additivität der Inkremente.

Betrachtung der disubstituierten Derivate lehrt, daß mit zunehmendem Chlorgehalt des Substituenten die 2-,5-C zu tieferem Feld verschoben werden. Da Chlor die Konjugation mit dem Schwefel der R_fS -Gruppe weniger begünstigen sollte als Fluor (negative Ladung auf dem S!), bleibt nur die andere Möglichkeit, nämlich eine Abnahme der Hochfeldverschiebung am substituierten C-Atom. Im Falle 32 wird der Effekt überdeutlich: die Verteilung der negativen Ladung am Schwefel auf die beiden Sauerstoffatome begünstigt diese mesomeren Grenzformen so stark, daß sich die relative Zuordnung der Ringpositionen umkehrt. Position 2 und 5 erscheinen -ähnlich wie im Pyrrol- bei tieferem Feld als 3 und 4. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß eine plausible Begründung für die Tieffeldabsorption der β -C-Atome im Thiophen- eine Singularität bei den Fünfring-Heteroaromaten- bisher aussteht²⁹¹).

Unter den gemessenen Kopplungskonstanten wurde im

Rahmen dieser Arbeit erstmalig eine von der Art ^3J , i.e. eine Wechselwirkung zwischen Kohlenstoff und Fluor über drei Bindungen hinweg, wobei der Schwefel als Brückenatom fungiert, registriert. Der sehr kleine Wert von ca. 1 Hz spiegelt die stark abschirmende Natur des S-Atoms wieder.

4.3. Selenophen-Derivate

Die Inkremente für die einzelnen C-Atome in 30 relativ zu Selenophen betragen: Pos. 2: -4,86 ppm; Pos. 3: +12,78 ppm; Pos. 4: +0,67 ppm; Pos. 5: +9,81 ppm. Daraus errechnen sich für 31 folgende chemische Verschiebungen: 134,76 ppm (2,5) und 142,23 ppm (3,4). Wie die Übersicht ausweist, weichen die gefundenen Werte deutlich von den berechneten ab, womit Selenophen eine Sonderstellung in den vorliegenden Untersuchungen einnimmt. Eine andere Erklärung für dieses abnorme Verhalten als die einer wechselweisen Beeinflussung der CF_3 -Gruppen kann nicht gegeben werden, da bisher nur Untersuchungen über das unsubstituierte²⁹²⁾ Selenophen sowie über den monosubstituierten Heterocyclus²⁹⁰⁾ bekannt wurden.

4.4. Melamin-Derivate (Tabelle 28)

Die Zuordnung der Signale ist in diesem Fall trivial. Die chemischen Verschiebungen der Ring-C-Atome unterscheiden sich nur geringfügig, steigen jedoch monoton

mit steigendem Fluorierungsgrad, was sich zwanglos durch den -I-Effekt deuten läßt. Parallel dazu fallen die Werte der ^{13}C - ^{19}F -Kopplungskonstanten am R_f -C-Atom, ein neues Beispiel für den bereits oben erwähnten Zusammenhang²⁸⁴⁾.

Herrn Dr. W. Dietrich vom Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhruniversität Bochum danke ich sehr herzlich für die Anfertigung der Spektren und für hilfreiche Diskussionen.

Tabelle 25: ^{13}C - NMR - Daten von substituierten Pyrrolen und deren versuchsweise Zuordnung (chemische Verschiebungen δ in ppm; Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F})$ in Hz)

Verbindung	Ring - C- Atome (Ringposition jeweils in Klammern)	CF ₃ S - Gruppen (Ringposition jeweils in Klammern)	sonstige
Pyrrol 293)	$\delta = 107,90$ ppm (3,4) $\delta = 117,90$ ppm (2,5)	-	-
N-Methyl-Pyrrol	$\delta = 108,60$ ppm (3,4) $\delta = 122,00$ ppm (2,5)	-	$\delta = 35,60$ ppm (1-CH ₃)
2-CF ₃ S-Pyrrol	$\delta = 108,03$ ppm (2) $\delta = 111,26$ ppm (4) $\delta = 121,66$ ppm (3) $\delta = 124,07$ ppm (5)	$\delta = 128,88$ ppm (2) $J(\text{C}, \text{F}) = 311,5$ Hz	-
2,5-bis-CF ₃ S-Pyrrol	$\delta = 115,06$ ppm (2,5) $\delta = 123,04$ ppm (3,4)	$\delta = 128,65$ ppm (2,5) $J(\text{C}, \text{F}) = 310,5$ Hz	-
2,4-bis-CF ₃ S-Pyrrol	$\delta = 127,78$ ppm (3) $\delta = 131,37$ ppm (5)	$\delta = 129,23$ ppm (2) $J(\text{C}, \text{F}) = 310,5$ Hz $\delta = 129,66$ ppm (4) $J(\text{C}, \text{F}) = 307,5$ Hz	-

Tabelle 25 (Fortsetzung):

Verbindung	Ring - C - Atom (Ringposition jeweils in Klammern)	CF ₃ S - Gruppen Position jeweils in Klammern	sonstige
2,3,5-tris-CF ₃ -Pyrrol	δ = 128,91 ppm (4)	δ = 128,17 ppm (2,5) J(C,F) = 310,5 Hz δ = 129,01 ppm (3) J(C,F) = 309,5 Hz	-
2,3,4,5-tetrakis- CF ₃ -Pyrrol	δ = 123,21 ppm (3,4)	δ = 128,37 ppm (2,5) J(C,F) = 311,5 Hz δ = 128,99 ppm (3,4) J(C,F) = 310,5 Hz	-
(in Aceton/CDCl ₃ ;1:1)	δ = 121,85 ppm (3,4) δ = 125,48 ppm (2,5)	-	-
1-äthyl-2-CF ₃ -Pyrrol	δ = 109,48 ppm (4) δ = 109,93 ppm (2) δ = 122,99 ppm (3) δ = 128,45 ppm (5)	δ = 128,90 ppm (2) J(C,F) = 312,0 Hz	δ = 34,24 ppm (1-CH ₃)

Tabelle 25 (Fortsetzung):

Verbindung	Ring - C - Atom (Ringposition jeweils in Klammern)	CF ₃ S - Gruppen (Ringposition jeweils in Klammern)	sonstige
1-Methyl-2-Chlor- 5-CF ₃ -Pyrrol ⁺	δ = 108,31 ppm	δ = 128,38 ppm (2)	δ = 31,51 ppm
	δ = 108,82 ppm	J(C,F) = 312,0 Hz	(1-CH ₃)
	δ = 122,67 ppm		
1-Methyl-2,5-bis- CF ₃ S-Pyrrol	δ = 117,53 ppm	δ = 128,74 ppm (2,5)	δ = 32,49 ppm
	δ = 122,93 ppm	J(C,F) = 310,0 Hz	(1-CH ₃)
1-Methyl-2,4-bis- CF ₃ S-Pyrrol	δ = 102,73 ppm	δ = 128,64 ppm	δ = 34,82 ppm
	δ = 112,99 ppm	J(C,F) = 312,0 Hz	
	δ = 129,42 ppm	δ = 129,55 ppm	
	δ = 135,21 ppm	J(C,F) = 309,0 Hz	
1-Methyl-tetrachlor- Pyrrol ⁺	δ = 107,92 ppm	-	δ = 32,36 ppm
	δ = 112,86 ppm		
1	δ = 123,71 ppm	δ = 128,16 ppm (2,5)	δ = 36,12 ppm
	δ = 128,32 ppm	J(C,F) = 313,0 Hz	(1-CH ₃)
		δ = 128,84 ppm (3,4)	
		J(C,F) = 311,0 Hz	

Tabelle 25 (Fortsetzung):

Verbindung	Ring - C - Atom (Ringposition jeweils in Klammern)	CF ₃ S - Gruppen (Ringposition jeweils in Klammern)	sonstige
2	$\delta = 116,43$ ppm	$\delta = 128,39$ ppm (2,5)	$\delta = 34,17$ ppm (1-CH ₃)
	$\delta = 119,07$ ppm	J(C,F) = 311,5 Hz	
	$\delta = 124,89$ ppm	$\delta = 129,27$ ppm (3)	
	$\delta = 129,51$ ppm (4)	J(C,F) = 309,5 Hz	
	$\delta = 89,39$ ppm (4)	$\delta = 128,47$ ppm (2)	
3	$\delta = 90,38$ ppm (3)	J(C,F) = 314,5 Hz	$\delta = 41,50$ ppm (1-CH ₃)
	$\delta = 92,93$ ppm (5)		
	$\delta = 118,52$ ppm (2)		
	$\delta = 123,21$ ppm (3,4)	$\delta = 127,97$ ppm (α)	
	$\delta = 130,91$ ppm (2,5)	J(C,F) = 311,0 Hz	
4		$\delta = 128,71$ ppm (β)	-
		J(C,F) = 308,5 Hz	
	$\delta = 115,88$ ppm (5)	$\delta = 127,95$ ppm (α)	
	$\delta = 119,99$ ppm	J(C,F) = 314,0 Hz	
	$\delta = 128,97$ ppm	$\delta = 128,14$ ppm (α)	
5	$\delta = 132,95$ ppm (2)	J(C,F) = 314,0 Hz	-
		$\delta = 128,91$ ppm (η)	
		J(C,F) = 311,0 Hz	

Tabelle 25 (Fortsetzung):

Verbindung	Ring - C - Atom (Ringposition jeweils in Klammern)	CF ₃ - Gruppen (Ringposition jeweils in Klammern)	sonstige
<u>12</u>	$\delta = 128,08$ ppm (3,4)	$\delta = 127,34$ ppm (1)	-
	$\delta = 137,51$ ppm (2,5)	$J(C,F) = 304,0$ Hz	
		$\delta = 127,72$ ppm (2,5)	
		$J(C,F) = 312,5$ Hz	
		$\delta = 128,46$ ppm (3,4)	
<u>21</u>		$J(C,F) = 311,0$ Hz	-
	$\delta = 114,50$ ppm (5)	$\delta = 128,71$ ppm (α)	
	$\delta = 123,55$ ppm	$J(C,F) = 312,0$ Hz	
	$\delta = 123,87$ ppm	$\delta = 128,89$ ppm (α)	
	$\delta = 132,01$ ppm (2)	$J(C,F) = 312,5$ Hz	
<u>25</u>		$\delta = 129,48$ ppm (η)	$\delta = 33,01$ ppm (1-CH ₃)
		$J(C,F) = 310,0$ Hz	
	$\delta = 111,80$ ppm	$\delta = 128,12$ ppm (3)	
	$\delta = 129,36$ ppm (4)	$J(C,F) = 311,5$ Hz	
	$\delta = 131,05$ ppm (2)	$\delta = 129,20$ ppm (5)	
		$J(C,F) = 310,5$ Hz	

Tabelle 25 (Fortsetzung):

Verbindung	Ring - C - Atom (Ringposition jeweils in Klammern)	CF ₃ - Gruppen (Ringposition jeweils in Klammern)	sonstige
<u>26</u>	$\delta = 106,16$ ppm (2,5)	$\delta = 129,03$ ppm (2,5)	$\delta = 33,66$ ppm (1-CH ₃) -
	$\delta = 127,28$ ppm (3,4)	J(C,F) = 312,0 Hz	
	$\delta = 112,53$ ppm (4)	$\delta = 128,45$ ppm (a)	
	$\delta = 121,05$ ppm	J(C,F) = 312,5 Hz	
	$\delta = 121,57$ ppm	$\delta = 129,10$ ppm (b)	
<u>27</u>	$\delta = 131,93$ ppm (5)	J(C,F) = 309,5 Hz	-
		$\delta = 129,25$ ppm (b)	
		J(C,F) = 308,5 Hz	
		$\delta = 129,81$ ppm (3,4)	
	$\delta = 128,77$ ppm (2,5)	J(C,F) = 309,0 Hz	
<u>28</u>			-

*) Herrn cand. phil. F. Liebig, Gießen, danke ich für die Überlassung der Substanzen zu Zwecken.

Tabelle 26: ^{13}C - NMR - Daten von substituierten Thiophenen sowie deren versuchsweise Zuordnung (chemische Verschiebung δ in ppm; Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F})$ in Hz)

Verbindung	Ring - C - Atom (Ringposition jeweils in Klammern)	R_f - Gruppen
Thiophen ²⁹³⁾	$\delta = 124,90$ ppm (2,5) $\delta = 126,70$ ppm (3,4)	-
2-CF ₃ -Thiophen	$\delta = 120,75$ ppm (2) $\delta = 127,87$ ppm (4) $\delta = 133,69$ ppm (5) $\delta = 139,07$ ppm (3)	$\delta = 128,36$ ppm (2) $J(\text{C},\text{F}) = 309,0$ Hz
2-CClF ₂ -S-Thiophen	$\delta = 122,76$ ppm (2) $\delta = 127,61$ ppm (4) $\delta = 133,76$ ppm (5) $\delta = 138,87$ ppm (3)	$\delta = 129,00$ ppm (2) $J(\text{C},\text{F}) = 327,0$ Hz
2,5-bis-CF ₃ -S-Thiophen	$\delta = 130,07$ ppm (2,5) $\delta = 139,95$ ppm (3,4)	$\delta = 128,65$ ppm (2,5) ¹ $J(\text{C},\text{F}) = 310,5$ Hz ³ $J(\text{C},\text{F}) = 1,0$ Hz

Tabelle 26 (Fortsetzung):

Verbindung	Ring - C - Atom (Ringposition jeweils in Klammern)	R _f - Gruppen (Ringposition jeweils in Klammern)
2,5-bis-CClF ₂ S- Thiophen	δ = 131,37 ppm (2,5)	δ = 128,78 ppm (2,5) J(C,F) = 326,0 Hz
	δ = 139,00 ppm (3,4)	
2,5-bis-CCl ₃ S- Thiophen	δ = 136,93 ppm (2,5)	δ = 97,84 ppm (2,5)
	δ = 139,35 ppm (3,4)	
32 ==	δ = 141,85 ppm (2,5)	δ = 125,48 ppm (2,5) J(C,F) = 334,0 Hz
	δ = 138,42 ppm (3,4)	

Tabelle 27: ^{13}C - NMR - Daten von substituierten Selenophenen sowie deren versuchsweise Zuordnung (chemische Verschiebungen δ in ppm; Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F})$ in Hz)

Verbindung	Ring - C- Atome (Ringposition jeweils in Klammern)	CF_3S - Gruppen
Selenophen	$\delta = 128,78$ ppm (3,4) $\delta = 129,81$ ppm (2,5)	-
<u>30</u>	$\delta = 124,95$ ppm (2) $\delta = 129,45$ ppm (4) $\delta = 139,62$ ppm (5) $\delta = 141,56$ ppm (3)	$\delta = 127,80$ ppm (2) $J(\text{C},\text{F}) = 308,5$ Hz
<u>31</u>	$\delta = 129,42$ ppm (2,5) $\delta = 139,26$ ppm (3,4)	$\delta = 127,97$ ppm $J(\text{C},\text{F}) = 309,0$ Hz

Tabelle 28: ^{13}C - NMR - Daten substituierter Triazine (chemische Verschiebungen δ in ppm; Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F})$ in Hz)

Verbindung	Ring - C - Atom	R_fS - Gruppen
s-Triazin ²⁹⁴⁾	$\delta = 167,70$ ppm	-
$(\text{CF}_3\text{SNH})_3\text{-Triazin}$	$\delta = 169,74$ ppm	$\delta = 129,59$ ppm $J(\text{C}, \text{F}) = 312,01$ Hz
<u>34</u>	$\delta = 168,96$ ppm	$\delta = 130,59$ ppm $J(\text{C}, \text{F}) = 328,80$ Hz
<u>35</u>	$\delta = 168,83$ ppm	$\delta = 122,47$ ppm $J(\text{C}, \text{F}) = 338,38$ Hz

5. Diskussion der Massenspektren

Die Aufnahme der Massenspektren der dargestellten Verbindungen begründet sich einmal aus der Tatsache, daß auf diese Weise Informationen über das Molekulargewicht und über strukturbedingte Untereinheiten („Fragmente“) erhalten werden. Sie stellt also einen wichtigen Baustein in der Charakterisierung und Konstitutionsermittlung eines neu hergestellten Präparats dar. Andererseits vermittelt das Fragmentierungsmuster Kenntnisse über wichtige Parameter des Moleküls, wie die Stärke einzelner Bindungen sowie über die Elektronendichte an bestimmten Atomen. Da die Regeln organisch-chemischer Reaktionsmechanismen auf massenspektroskopische Fragmentierungen angewendet werden können, folgt daraus umgekehrt, daß beobachtete Zerfallsmuster Aufschluß über potentielles Reaktionsverhalten z.B. bei pyrolytischen Umsetzungen geben.

Da es sich bei der Mehrzahl der Verbindungen um aromatische Heterocyclen handelt, bleibt noch anzumerken, daß diese Verbindungsklasse allgemein durch ausgeprägte Molekülpeaks im Massenspektrum charakterisiert ist²⁹⁵⁾²⁹⁶⁾. Dies erklärt sich daraus, daß die Ablöseenergie aus dem aromatischen Sextett gering ist, verglichen mit jenen Energiebeträgen, die für die anschließenden Fragmentierungen aufzuwenden sind.

Typisch ist im übrigen die relativ große Stabilität des Ringsystems, die zur primären Abspaltung der Substituenten führt, bevor die Fragmentierung des Heterocyclus erfolgt.

Da die Spektren mit einer EDV-Anlage ausgewertet wurden und die Aufzeichnung in Einheiten von $m/e=1$ erfolgte, geht die Information metastabiler Peaks verloren. Signale von einer relativen Größe $<3\%$ wurden nicht berücksichtigt.

5.1. Pyrrol-Derivate

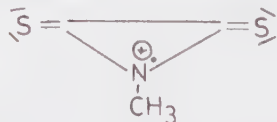
Die massenspektroskopischen Untersuchungen an Pyrrol-Derivaten sind von geringer Anzahl²⁹⁷⁾²⁹⁸⁾²⁹⁹⁾³⁰⁰⁾. Sie wurden von Niemann³⁾ ausführlich kommentiert, so daß an dieser Stelle auf eine Wiederholung verzichtet werden kann. Es sollte jedoch noch einmal betont werden, daß der Hauptzerfallsweg über die Abspaltung der R_f -Gruppen vom Schwefel verläuft; ein primärer F-Atom-Verlust aus der Seitenkette ist nur von untergeordneter Bedeutung. In Übereinstimmung mit den eingangs gemachten Bemerkungen stellt die frühe Ring-Fragmentierung unter HCN- bzw. - bei N-Methyl-pyrrolen - CH_3CN -Verlust einen vergleichsweise unwahrscheinlichen Prozeß dar. Zusätzlich zu den Tabellen 29-32 sind folgende Tatsachen festzustellen:

a) Die Basenaddukte 10 und 11 weisen als Signal mit dem größten m/e -Wert jeweils 467 - also den Hetero-

cyclus ohne Base - in hoher Intensität auf. M^+ wird nicht beobachtet; dies zeigt die Labilität des Säure-Base-Paars. Die Signale der jeweiligen Base werden selbstverständlich auch beobachtet: 10 (Pyridin): 79 (52%); 11 $((CH_3)_3N)$: 59 (23%).

b) Die Neigung der CF_3S -Gruppen 1,2-Verschiebungen am Pyrrol-Ring auszuführen, wurde bei den präparativen Untersuchungen beobachtet (vgl. „Theoretischer Teil“) und zeigt sich im Massenspektrometer durch $HNC(CH_3CN)$ -Abspaltung aus Pyrrolen (N-Methyl-pyrrolen), die CF_3S -Substituenten in 2- und 5-Stellung tragen.

c) Der bei Pyrrol selbst festgestellte massenspektroskopische Zerfall in Acetylen und Azirin wird in analoger Form auch bei 26 vermerkt. Das hierbei abgespaltene Dichlor-acetylen verlangt allerdings den Bruch der 2,3- und der 4,5-Bindungen. Das auf diese Weise gebildete Fragment mit der Masse 117 ($C_3H_3NS_2^+$) macht den Base-Peak des Spektrums aus und sollte folgende Struktur haben:



d) Die Labilität der Metall-Stickstoff-Bindung in 6, 7 und 8 kommt in den relativ schwachen M^+ -Signalen zum Ausdruck. Die nächst niedrigere Absorption, die

des zugrunde liegenden substituierten Pyrrols ist wesentlich stärker ausgeprägt. Bei 8 fehlt M^+ völlig, stattdessen taucht eine Signalgruppe um $m/e=682$ (3%) auf, die zwanglos dem Ion $(CF_3S)_4C_4NAg_2^+$ zugeordnet werden kann. Die Anwesenheit von zwei Silberatomen ist auch mit dem Isotopenmuster in Einklang. Aus diesem Signal kann auf eine „Koordinationsoligomer“-Struktur ³⁰¹⁾³⁰²⁾ der Verbindung geschlossen werden.

- Die C-C'-Bindung in 20 ist noch labiler (Zerfall in Lösung in freie Radikale!); der M^+ -Peak demgemäß nur mit entsprechender Aufnahmetechnik (höhere Verstärkung, UV-Schreiber-Spektrum) zu entdecken. Die beiden Fragmente $m/e=466$ (100%) zerfallen auf dem gewohnten Weg weiter, weswegen die Zuordnung der Daten (vgl. „Experimenteller Teil“) nicht mehr explizit angegeben ist.

e) Vergleich der N-substituierten Pyrrole 12 und 13 deutet an, daß die Se-N-Bindung offenbar im Massenspektrometer beständiger ist als die S-N-Bindung. 12 zeigt lediglich den CF_3S -Verlust aus M^+ , 13 hingegen die sukzessive Abgabe von CF_3 und Se.

f) Bei 3 ist nach der Abspaltung von CF_3 aus M^+ (559/85%) zu M^+-CF_3 (490/100%) der sukzessive Verlust dreier Jodatome (363/26%; 236/42%; 109/48%) zu vermerken. Daran schließt sich der Ringzerfall an. CF_3 wird wie üblich beobachtet (69/11%).

g) 28 fragmentiert wie bei Niemann³⁾ für die Isomeren beschrieben: M^+ (267/100%) $\rightarrow M^+ - CF_3$ (198/51%) $\rightarrow M^+ - 2CF_3$ (129/43%) und anschließender Ringzerfall ($C_3S_2H^+$: 101/12%; $C_3S_2H_2^+$: 102/12%). CF_3^+ (69) tritt mit 26% Intensität auf. Verglichen mit dem 2,5-Isomeren³⁾ fällt die größere Stabilität auf (M^+ : 75%).

h) Vergleich von 29 mit 20 zeigt die wesentlich größere Stabilität der C-C-Bindung bei der ersteren Substanz, die durch das Fehlen sterischer Behinderung bedingt ist: Eine „Halbierung des Moleküls wie bei 20 erfolgt in diesem Falle nicht; vielmehr werden nacheinander vier CF_3S -Gruppen aus M^+ (532/100%) abgespalten: 463/76%; 394/24%; 325/47%; 256/15%. $C_3S_2H^+$ (101/44%) und CF_3^+ (69/17%) sind weitere starke Signale. Das Verhalten im Massenspektrometer steht im Einklang mit der Chemie der Verbindung: In Lösung wird kein Zerfall in freie Radikale beobachtet.

5.2. Harnstoff-Derivate

Die M^+ -Signale und die gemeinsamen Fragmente der $C_4F_9SO_2$ - sowie der funktionellen (Harnstoff-) Gruppierung sind in Tabelle 33 zusammengetragen. Zuordnungen lehnen sich an frühere Arbeiten an¹⁾¹⁷⁹⁾. Sonstige Daten, die für den Rest R charakteristisch sind, wurden nach den gängigen Methoden der Grundlagenliteratur³⁰³⁾ ausgewertet. Im einzelnen werden beobachtet:

- im Falle von 38 $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2^+$ (183/94%)
- bei 39 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2^+$ (93/100%)
- $\text{CF}_3\text{SNH}_2^+$ (117/100%) bei Verbindung 40
- Verbindung 41 weist hervorstechend die Fragmente $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})\text{C}(\text{O})\text{NH}_2^+$ (111/11%) und $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})\text{CO}^+$ (95/100%) auf
- Bei 42 lassen sich $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_7$ (381/26%), $\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_9$ (343/35%), $\text{C}_6\text{H}_{10}^+$ (82/53%) und C_4H_8^+ (56/100%) zuordnen.
- im Falle von 43 die Fragmente $\text{CH}_3\text{NHC}(\text{O})\text{NH}^+$ (73/29%) und $\text{CH}_3\text{NHC}(\text{O})^+$ (58/100%).

Die Zusammenstellung der Daten zeigt, daß die Fragmentierungen in Umkehrung der Bildungsreaktionen verlaufen, wobei die positive Ladung auf der Amino-Komponente verbleibt. 43 bildet insofern eine Ausnahme, als der Zerfall das andere mögliche Isocyanat in protonierter Form liefert.

5.3. Weitere Heterocyclen-Derivate

Bei Verbindung 32 fällt die niedrige Intensität von M^+ (380/2%) auf. Hervorstechende Signale sind M^+-CClF_2 (295; 297/100; 47%) und Thiophen⁺-2H (82/55%). Das bereits von Niemann³⁾ erwähnte Kennzeichen von Heterocyclen mit oxidiertem Schwefel in der Seitenkette, den gesamten Rest mitsamt dem Schwefel abzuspalten, bestätigt sich also erneut. Die CClF_2 -Gruppe wird bei 85; 87/53; 16% konstatiert.

Das Massenspektrum des Triazol-Derivats 36 ist leicht zu interpretieren: M^+ (184/97%); M^+-CF_3 (115/100%); Triazol $^+$ (84/62%); CF_3^+ (69/34%) sind die wichtigsten Fragmente.

Bei der Pyridin-Verbindung (33) können folgende Signale zugeordnet werden:

M^+ (279/100%); M^+-F (260/8%); M^+-CF_3 (210/13%); M^+-CF_3S (178/7%); M^+-2CF_3 (141/38%); M^+-2CF_3-HCN (114/38%); $M^+-2CF_3-S-HCN$ (82/16%); CF_3^+ (69/37%).

Der Ringabbau unter HCN-Abspaltung ist ein bei Pyridin-Verbindungen geläufiges Phänomen³⁾³⁰⁴.

Da keine systematischen Untersuchungen über die Massenspektren von Melamin-Derivaten bekannt wurden, kann sich die Zuordnung der Signale von 34 und 35 auf keinerlei Literaturangaben stützen. Auf Grund einer größeren Anzahl relativ leicht abspaltbarer Chloratome in den beiden Molekülen sind die Erscheinungsbilder recht komplex. Im Folgenden werden nur die Signale, die zu ^{35}Cl korrespondieren angegeben:

- 34: M^+ (475/66%); M^+-Cl (440/21%); M^+-CClF_2-H (389/22%); $CClF_2^+$ (85/59%); $C_2N_3H_2^+$ (68/100%).
- 35: M^+ (522/18%); M^+-Cl (487/8%); M^+-CCl_2F (421/5%); CCl_2F^+ (101/76%); $C_2N_3H_2^+$ (68/100%).

5.4. Sonstige Verbindungen

Wegen fehlenden Vergleichmaterials müssen die Signale

von 37 nach allgemeinen Regeln ³⁰³⁾ zugeordnet werden:
 M^+ (323/100%); M^+-CH_3 (308/75%); $M^+-CF_3SN(CH_3)CO$
 (165/77%); $M^+-CF_3SN(CH_3)CO-C_3H_4$ (125/83%);
 $M^+-CF_3SN(CH_3)CO-(CH_3)_2CO$ (107/38%); $CF_3SN(CH_3)CO^+$
 (158/92%); $CF_3SNCH_3^+$ (130/24%); CF_3^+ (69/6%). Der ent-
 scheidende Schritt ist offenbar der Bruch des Mole-
 küls an der Carbamat-C-O-Bindung in zwei annähernd
 gleich schwere Fragmente, auf die sich auch die po-
 sitive Ladung ungefähr gleichmäßig verteilt. Jedes
 Bruchstück zerfällt dann weiter.

Auf Grund von vier Selenatomen und einem Germanium-
 atom mit der gegebenen natürlichen Isotopenverteilung
 werden bei 38 aus einzelnen Signalen Signalgruppen.
 Die folgende Zuordnung beschränkt sich auf das jeweils
 häufigste Isotop (^{74}Ge und ^{80}Se); M^+ (670/1%);
 M^+-CF_3Se (521/26%); $M^+-CF_3Se-F_2CSe$ (391/21%);
 $CF_3SeSeCF_3^+$ (298/22%); F_2CSe^+ (130/64%); CF_3^+ (69/100%).
 Man erkennt, daß der Zerfall sowohl durch Abspaltung
 von CF_3Se -Gruppen als auch durch β -Eliminierung unter
 Bildung von F_2CSe verläuft.

Herrn Dr. D. Müller vom Lehrstuhl für Analytische Che-
 mie der Ruhruniversität Bochum danke ich für die Auf-
 nahme der Massenspektren.

Tabelle 29: Massenspektroskopische Daten tri- und tetrasubstituierter Pyrrole und deren funktioneller Derivate, Fragmente m/e (Häufigkeit in %)

Zuordnung	1	2	8	10	11	27
H^+	481 (100)	381 (71)	467 (17) *	467 (100) *	467 (90) *	367 (100)
$\text{H}^+ - \text{F}$	462 (5)	-	-	448 (5)	448 (6)	-
$\text{H}^+ - \text{CF}_3$	412 (92)	312 (100)	398 (14)	398 (97)	398 (100)	298 (57)
$\text{H}^+ - \text{CF}_3 - \text{F}$	393 (15)	293 (6)	379 (3)	379 (17)	379 (17)	279 (8)
$\text{H}^+ - \text{CF}_3 - \text{HCN}$	-	-	-	371 (5)	371 (5)	-
$\text{H}^+ - \text{CH}_3 - \text{CN}$	371 (21)	271 (39)	-	-	-	-
$\text{H}^+ - 2\text{CF}_3$	343 (33)	243 (12)	-	329 (26)	329 (26)	229 (23)
$\text{H}^+ - 3\text{CF}_3$	274 (36)	174 (17)	-	260 (28)	260 (28)	160 (18)
$\text{C}_3\text{SSCF}_3^+$	201 (49)	-	201 (9)	201 (35)	201 (43)	-
$\text{C}_3\text{SSCF}_3^+$	169 (21)	-	169 (5)	169 (15)	169 (19)	-
$\text{C}_3\text{H}_5\text{S}^+$	101 (3)	101 (29)	-	101 (4)	101 (6)	-

Tabelle 29 (Fortsetzung):

Zuordnung	$\bar{1}$	$\bar{2}$	$\bar{8}$	$\bar{10}$	$\bar{11}$	$\bar{27}$
C_3SS^+	100 (38)	100 (3)	100 (14)	100 (38)	100 (53)	100 (6)
C_2SS^+	88 (19)	-	88 (7)	88 (24)	88 (34)	-
CF_3^+	69 (43)	69 (28)	69 (26)	69 (48)	69 (61)	69 (19)
CH_3^+	45 (3)	45 (4)	-	45 (5)	45 (6)	45 (7)

*) tatsächliche M_r^+ nicht beobachtet; bedeutet hier: „TTP“⁺

Tabelle 30: Massenspektroskopische Daten chlorhaltiger Pyrrol-Derivate
Fragmente m/e (Häufigkeit in %)

Zuordnung	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>
I^+	401 (100) 403 (46)	415 (86) 417 (38)	415 (60) 417 (28)	315 (61) 317 (23)	349 (41) 351 (29)
$\text{I}^+ - \text{CF}_3$	332 (77) 334 (35)	346 (100) 348 (48)	346 (100) 348 (46)	246 (100) 248 (42)	280 (65) 282 (45)
$\text{I}^+ - \text{CF}_3 - \text{F}$	313 (10) 315 (5)	327 (6) -	327 (13) 329 (12)	- -	261 (6) 263 (4)
$\text{I}^+ - \text{CF}_3 - \text{HCN}$	305 (11) 307 (5)	- -	- -	- -	- -
$-\text{CH}_3\text{CN}$	- -	305 (24) 307 (11)	305 (35) 307 (16)	205 (47) 207 (18)	239 (3) -
$\text{I}^+ - 2\text{CF}_3$	263 (17) 265 (8)	277 (23) 279 (10)	277 (32) 279 (14)	177 (23) 179 (9)	211 (31) 213 (22)

Tabelle 30 (Fortsetzung):

Zuordnung	$\bar{22}$	$\bar{23}$	$\bar{24}$	$\bar{25}$	$\bar{26}$
$\text{H}^+ - 3\text{CF}_3$	194(11) 196 (5)	208(25) 210(11)	208(15) 210 (7)	- -	- -
$\text{H}^+ - 3\text{CF}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$	- -	- -	167(16) 169(14)	- -	- -
$\text{C}_3\text{S}_2\text{Cl}^+$	135 (3) -	135(26) 137(10)	135 (6) -	- -	- -
$\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}_2^+$	-	-	-	-	117(100)
C_3S_2^+	100(11)	100(23)	100(21)	100 (7)	100 (13)
CF_3^+	69(18)	69(45)	69(25)	69(31)	69 (23)

Tabelle 31: Massenspektroskopische Daten der Pyrrol-Quecksilbersalze 6 und 7
Fragmente m/e (Häufigkeit in %)

Zuordnung	6	7
M^+	934(10) 936 (4)	734 (11) 736 (4)
$\frac{M^+ - Hg}{2} = M_1^+$	366(81) 367(42)	266(100) 267 (27)
$M_1^+ - CF_3$	298(51)	198 (31)
$M_1^+ - CF_3 - HCN$	271 (21)	171 (37)
$M_1^+ - 2 CF_3$	228(22)	-
C_3HSS^+	101 (38)	-
CF_3^+	69(37)	69 (26)

Tabelle 32: Massenspektroskopische Daten der N - funktionellen Pyrrol-Derivate 12 und 13
Fragmente m/e (Häufigkeit in %)

Zuordnung	12 =	13 =
M_1^+	567 (100)	613 (12) 615 (25)
$M_1^+ - CF_3$	-	544 (5) 546 (10)
$M_1^+ - CF_3S = M_1^+$ $-CF_3Se = M_1^+$	466 (32)	- 466 (100)
$M_1^+ - CF_3$	397 (32)	398 (18)
$M_1^+ - CF_3-F$	378 (5)	379 (3)
$M_1^+ - 2CF_3$	328 (8)	328 (75)
$M_1^+ - 2CF_3-F$	309 (4)	309 (4)
$M_1^+ - 3CF_3$	-	-

Tabelle 32 (Fortsetzung):

Zuordnung	χ^2_{12}	χ^2_{13}
$N_1^+ - 4CF_3$	-	190 (4)
$C_3S_2^+$	100 (9)	100 (36)
CF_3^+	69 (19)	69 (81)

Tabelle 33: Massenspektroskopische Daten von Harnstoff-Verbindungen
Fragmente m/e (Häufigkeit in %)

Zuordnung	$\frac{38}{\text{m/e}}$	$\frac{39}{\text{m/e}}$	$\frac{40}{\text{m/e}}$
N_2^+	508 (7)	418 (27)	442 (5)
C_4F_9^+	219 (14)	219 (4)	219 (12)
C_2F_3^+	119 (12)	119 (32)	119 (11)
CF_3^+	69 (100)	69 (26)	69 (100)
CO_2^+	64 (20)	64 (8)	64 (13)

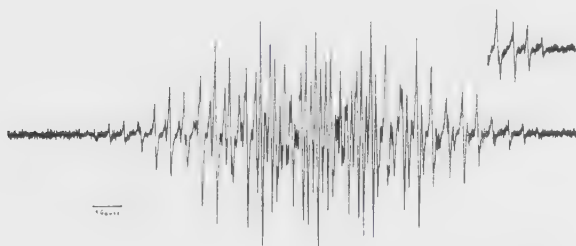
Tabelle 33 (Fortsetzung):

Zuordnung	41 ==	42 ==	43 ==
i^+	436 (14)	424 (6)	356 (1)
C_4F^+	219 (6)	219 (4)	219 (2)
C_2F^+	119 (6)	119 (4)	119 (4)
CF_3^+	69 (38)	69 (40)	69 (33)
SO_2^+	64 (5)	64 (6)	64 (8)
$HNCO^+$	-	43 (32)	-

6. ESR-Spektren

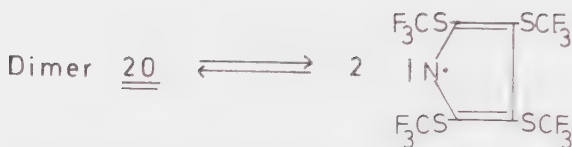
Entsprechende bisher veröffentlichte Untersuchungen an CF_3S -haltigen Radikalen betrafen $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}^\bullet$, sowie dessen chlorierte Homologen³⁰⁵⁾ und $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{C}^\bullet$ ¹²⁵⁾.

Lösungen von 20 wurden unter Ausschluß von Sauerstoff Elektronenspinresonanzmessungen bei 290 K in Toluol unterworfen. Man beobachtet dabei ein Signal, dessen Hyperfeinaufspaltung einen großen Linienreichtum aufweist:



ESR-Spektrum des $(\text{CF}_3\text{S})_4\text{C}_4\text{N}$ -Radikals

Zur Deutung des Spektrums wird folgende Hypothese aufgestellt: Das Signal geht auf das 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrolyl-Radikal zurück, das in Lösung im Gleichgewicht mit seinem Dimeren vorliegt:

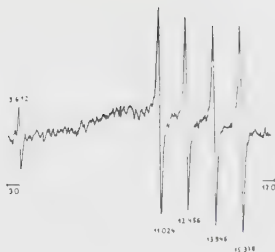


Als kopplungsfähige Kerne im Molekül kommen nur die der zwölf Fluoratome (Kernspin $I=\frac{1}{2}$) und der des Stickstoffatoms ($I=1$) in Betracht. Wegen der paarweisen Äquivalenz der CF_3S -Gruppen sollten gemäß der Multiplizitätsbeziehung³⁰⁶⁾³⁰⁷⁾

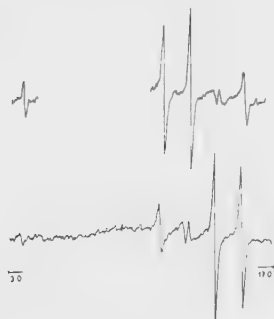
$$\begin{aligned} \text{Linienanzahl} &= \prod_{i=1}^n (2n_i I_i + 1) \\ &= (2 \cdot 6 \cdot \frac{1}{2} + 1) (2 \cdot 6 \cdot \frac{1}{2} + 1) (2 \cdot 1 \cdot 1 + 1) \\ &= 147 \end{aligned}$$

(n = Anzahl äquivalenter Kerne vom Kernspin I)

für jede der beiden möglichen Fluor-Kopplungen sieben, für die Wechselwirkung mit dem N-Atom drei Linien multiplikativ verknüpft beobachtet werden. In der Tat können aus dem ESR-Spektrum drei Kopplungskonstanten ermittelt werden, die durch ENDOR-Messungen Bestätigung finden³⁰⁸⁾³⁰⁹⁾³¹⁰⁾³¹¹⁾ (ENDOR $\hat{=}$ Elec-tron Nuclear Double Resonance). Eine geringfügige Abweichung von maximal 5% zwischen den beiden Verfahren wird auf Lösungsmittel- und Temperatureffekte zurückgeführt.



ENDOR-Spektrum des $(\text{CF}_3)_4\text{C}_4\text{N}$ -Radikals
(Angaben in MHz)



TRIPLE-Spektrum des $(\text{CF}_3)_4\text{C}_4\text{N}$ -Radikals
(Angaben in MHz)

Gemäß der ENDOR-Resonanzbedingung

$$\nu_{\text{ENDOR}} = \left| \nu_n \pm \frac{a_i}{2} \right| \quad \nu_n = g_n \mu_n \frac{c}{h}$$

werden für jeden Satz äquivalenter Kerne zwei ENDOR-Linien erwartet (niederfrequente Stickstofflinie in

obigem Spektrum nicht aufgeführt). Die Bestimmung der freien Kernfrequenzen liefert einen eindeutigen Rückschluß über die in Wechselwirkung tretende Kernart (^{14}N bzw. ^{19}F). Die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe der General-TRIPLE-Resonanz³¹²⁾ bestimmt (Spektrum vgl. vorhergehende Seite). ENDOR- und TRIPLE-Messungen wurden in Mineralöl (Shell Ondina G17) bei jeweils 330 K aufgenommen. Die folgende Übersicht gibt die gemessenen Werte und ihre Zuordnungen wieder:

Kern	Anzahl	a [G] ^{a)}	a [MHz] ^{a)}	a [MHz] ^{b)}
^{14}N	1	1,96	5,49	(+)5,196
^{19}F	6	1,61	4,50	(-)4,354
^{19}F	6	0,51	1,42	(-)1,490

a) ESR-Messung (Toluol, 290 K); $\pm 1\%$

b) ENDOR-Messung (Mineralöl, 330 K); ± 10 kHz

Das im ESR-Spektrum gefundene Aufspaltungsmuster zeigt ein Triplett (1:1:1) von Septupletts von Septupletts (1:6:15:20:15:6:1), was zusammen mit den Zahlenwerten die für das Radikal vorgeschlagene Struktur vollauf bestätigt. Aus den Meßdaten lassen sich im wesentlichen drei Konsequenzen ziehen:

a) Untersuchungen an einem analogen System¹¹⁹⁾, dem 2,3,4,5-Tetraphenyl-pyrrolyl-Radikal, korrelierten die aus ENDOR-Messungen erhaltenen Kopplungskonstan-

ten mit der Elektronendichte an den einzelnen Positionen des Pyrrol-Rings³¹³). Entsprechende Betrachtungen sollten auch im vorliegenden Fall von Interesse sein, zumal die noch ungewisse Zuordnung der Kopplungskonstanten zu den Ringpositionen der fluorhaltigen Substituenten (α oder β) bei dieser Gelegenheit mit eingeht.

b) Aufgrund der beobachteten Kopplungen muß die Entscheidung, ob es sich bei dem diskutierten stabilen Radikal um ein aromatisches σ -Radikal (a) oder um ein nicht-aromatisches π -Radikal (b) handelt zugun-



sten von (b) gefällt werden.

c) Die treibende Kraft für den Zerfall des Dimeren 20 in Radikale darf daher nicht in einer Tendenz zur Rearomatisierung, sondern muß vielmehr in der sterisch bedingten Instabilität von 20 gesucht werden.

Herrn Prof. Dr. H. Kurreck und Herrn Dr. E. Kirste von der Freien Universität Berlin, Institut für Organische Chemie, danke ich sehr herzlich für die Anfertigung dieser Spektren sowie für die Überlassung der daraus entnommenen Daten.

7. Röntgenstrukturanalysen

7.1. Quecksilberverbindung 4

Brauer fertigte von dem Quecksilbersalz 4 eine Röntgenstrukturanalyse an³¹⁴⁾. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe C_{2h}^6 -C2/c bzw. C_S^4 -Cc. Es entfallen vier Formeleinheiten auf eine Elementarzelle der Abmessungen $a=12,630(2)$, $b=14,859(2)$, $c=17,533(1)$ Å mit $\beta=102,917(7)^\circ$. Die berechnete Dichte beträgt $2,34 \text{ g cm}^{-3}$. Abbildung 1 gibt die Struktur von 4 wieder. Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 34 und 35 zusammengestellt. Die dokumentierten Daten belegen folgende Fakten:

a) Zwischen den α, α' -ständigen CF_3S -Gruppen wird sterische Behinderung spürbar, welche die sich jeweils gegenüberstehenden Substituenten ($2,2'$ bzw. $5,5'$) zum Ausweichen zwingt (Rotation um die $S-C_{\text{Ring}}$ -Bindung). Diese Tatsache gibt eine Vorstellung vom Grad der sterischen Effekte in einem fiktiven N, N' -Isomer von 20.

b) Die Bindungslänge $C_{\text{Ring}}-SCF_3$ ist nur wenig kürzer als die Schwefel-Kohlenstoff-Bindung in $(p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{S})_2$ ($1,767(10)$ Å)³¹⁵⁾. Die dort vorliegende C-S-Bindungslänge wird ausdrücklich als zwischen dem Wert für die C-S-Einfach- ($1,82$ Å) und Doppel-Bindung ($1,62$ Å) liegend beschrieben³¹⁶⁾³¹⁷⁾³¹⁸⁾. Dies erhärtet die Ver-

mutung, daß CF_3S als π -Akzeptor wirkt, was bereits aus den ^{13}C -NMR-Spektren derartiger Verbindungen geschlossen werden mußte (vgl. dort).

c) Gegenüberstellung der Bindungslängen $\text{C}_1\text{-C}_2$ und $\text{C}_2\text{-C}_3$ liefert ein Maß für die Aromatizität der Pyrrol-Ringe im Grundzustand des Moleküls. Je mehr sich der Bruch $d(\text{C}_1\text{-C}_2)/d(\text{C}_2\text{-C}_3)$ dem Wert 1 nähert, desto größer sollte der Delokalisationsgrad der Doppelbindungen und damit der aromatische Charakter des Moleküls sein¹⁵²⁾. Die folgende Tabelle stellt die Daten denen für Pyrrol und N-Methyl-pyrrol gegenüber:

	Pyrrol ^{319a)}	N-Methyl-pyrrol ³¹⁹⁾	<u>4</u>
$\frac{d(\text{C}_1\text{-C}_2)}{d(\text{C}_2\text{-C}_3)}$	0,858	0,944	0,972

Offenbar besitzt 4 den höchsten Delokalisationsgrad, höher noch als der „aromatischste“ der Fünfring-Heterocyclen, Thiophen (0,964)¹⁵⁴⁾. In diesem Zusammenhang darf jedoch nicht verschwiegen werden, daß die diskutierten Daten mit Fehlern behaftet sind, deren Größe die erwähnten Unterschiede unter Umständen übersteigen kann. So wurden wegen der unterschiedlichen Abstände $d(\text{C}_1\text{-C}_2)$ und $d(\text{C}_3\text{-C}_4)$ diese beiden Werte zunächst gemittelt und dann mit $d(\text{C}_2\text{-C}_3)$ der Quotient gebildet. - Ob die Änderung des Verhältnisses der Bindungslängen eine primäre Folge des Ein-

flusses der CF_3S -Substituenten ist, oder ob das Vorhandensein des Quecksilberatoms hierbei ebenfalls eine Rolle spielt, kann auf der Basis des vorliegenden Materials nicht geschlossen werden.

7.2. Bipyrrrolyl 20

Zum Zeitpunkt des Abschlusses der vorliegenden Arbeit waren Abbildung und Daten des Bipyrrrolyls 20 noch nicht verfügbar. Die im „Theoretischen Teil“ angegebene Struktur (α, α' -Verknüpfung, Inversionszentrum) steht jedoch außer Zweifel.

Herrn Prof. Dr. H. Bürger und Herrn Dr. D. Brauer von der Gesamthochschule Wuppertal danke ich sehr herzlich für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen und für die Überlassung der entsprechenden Daten.

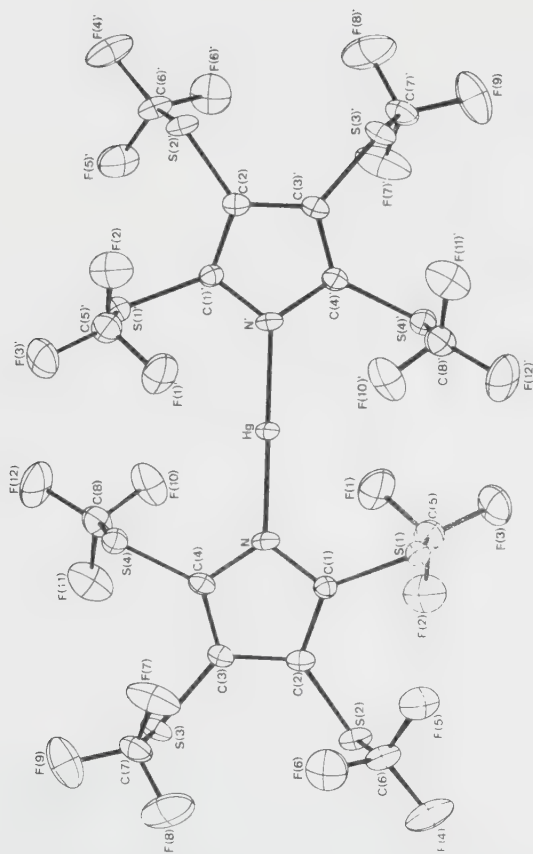


Abb. 1: Struktur des 1,1'-Bis[2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylmercapto)] -
quecksilber

Tabelle 34: Bindungsabstände (Å) in $\underline{4}^{314}$

Hg - N	2.017 (5)	S(3) - C(7)	1.791 (8)
		S(4) - C(8)	1.805 (8)
N - C(1)	1.358 (7)	<S - C(sp ³)>	1.787 (15)
N - C(4)	1.377 (7)		
C(1) - C(2)	1.368 (13)	C(5) - F(1)	1.356 (10)
		C(5) - F(2)	1.329 (11)
C(2) - C(3)	1.391 (9)	C(5) - F(3)	1.304 (11)
C(3) - C(4)	1.419 (9)	C(6) - F(4)	1.324 (9)
		C(6) - F(5)	1.309 (9)
C(1) - S(1)	1.367 (8)	C(6) - F(6)	1.312 (9)
		C(7) - F(7)	1.282 (9)
C(2) - S(2)	1.754 (6)	C(7) - F(8)	1.318 (10)

Tabelle 34 (Fortsetzung):

$C(3) - C(3)$	1.769 (6)	$C(7) - F(9)$	1.303 (11)
$C(4) - C(4)$	1.747 (6)	$C(8) - F(10)$	1.288 (9)
$<C(sp^2)-C>$	1.756 (9)	$C(8) - F(11)$	1.325 (10)
$C(1) - C(5)$	1.768 (9)	$C(8) - F(12)$	1.325 (10)
$C(2) - C(6)$	1.785 (8)	$\angle C - F >$	1.313 (20)

Tabelle 35: Bindungswinkel (°) in 4 314

N-Hg-N'	180	S(1)-C(5)-F(3)	109.6 (6)
Hg-N-C(1)	127.5 (4)	F(1)-C(5)-F(2)	103.8 (7)
Hg-N-C(4)	124.7 (4)	F(1)-C(5)-F(3)	107.3 (7)
C(1)-F-C(4)	107.8 (5)	F(2)-C(5)-F(3)	107.5 (7)
F-C(1)-C(2)	109.7 (5)	S(2)-C(6)-F(4)	109.0 (5)
N-C(1)-S(1)	121.2 (4)	S(2)-C(6)-F(5)	114.5 (5)
C(2)-C(1)-S(1)	128.9 (5)	S(2)-C(6)-F(6)	114.0 (6)
C(1)-C(2)-C(3)	105.7 (5)	F(4)-C(6)-F(5)	106.1 (7)
C(1)-C(2)-S(2)	126.9 (5)	F(4)-C(6)-F(6)	108.6 (6)
C(3)-C(2)-S(2)	127.2 (5)	F(5)-C(6)-F(6)	104.2 (6)
C(2)-C(3)-C(4)	107.6 (5)	S(3)-C(7)-F(7)	115.7 (5)
C(2)-C(3)-S(3)	126.9 (5)	S(3)-C(7)-F(8)	111.6 (5)
C(4)-C(3)-S(3)	125.2 (5)	S(3)-C(7)-F(9)	110.5 (6)

Tabelle 35 (Fortsetzung):

C(3)-C(4)-N	109.1 (5)	F(7)-C(7)-F(8)	107.3 (7)
C(3)-C(4)-S(4)	131.3 (5)	F(7)-C(7)-F(9)	108.2 (7)
N-C(4)-S(4)	119.6 (4)	F(8)-C(7)-F(9)	102.6 (7)
C(1)-S(1)-C(5)	100.3 (4)	S(4)-C(8)-F(10)	114.1 (5)
C(2)-S(2)-C(6)	99.0 (3)	S(4)-C(8)-F(11)	112.2 (5)
C(3)-S(3)-C(7)	101.9 (3)	S(4)-C(8)-F(12)	108.8 (6)
C(4)-S(4)-C(8)	98.6 (3)	F(10)-C(8)-F(11)	105.9 (6)
S(1)-C(5)-F(1)	113.3 (6)	F(10)-C(8)-F(12)	108.2 (7)
S(1)-C(5)-F(2)	114.8 (6)	F(11)-C(8)-F(12)	107.3 (7)

Experimenteller Teil

1. Analysenmethoden

Quantitative Analysen (Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff-, Chlor-, Schwefel- und Silberbestimmungen) wurden im mikroanalytischen Labor des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II der Ruhruniversität Bochum durchgeführt.

IR-Spektren fester Substanzen wurden als KBr-Preßling (im Falle von Silbersalz 8 als Nujol-Verreibung) (ca. 1:150), die der Flüssigkeiten als Kapillarfilm zwischen KBr-Platten an einem Perkin-Elmer Gitter-Spektrophotometer 125 bzw. 325 aufgenommen.

^{19}F -NMR-Spektren wurden als ca. 50%ige Lösungen in C_6F_6 an einem Bruker HX 60/5-Spektrometer (CW-Messungen) bei ca. 20°C aufgenommen.

C_6F_6 dient dabei als interner Standard und als Locksubstanz; die Verschiebungen wurden in ppm angegeben und auf CCl_3F umgerechnet. Positive ppm-Werte bedeuten Verschiebungen feldaufwärts von CCl_3F .

^1H -NMR-Spektren wurden als ca. 50%ige Lösungen, falls nicht anders angegeben, in C_6F_6 an einem Bruker HFX 90-Spektrometer (CW-Messungen) bei ca. 20°C aufgenommen.

Die schlechte Löslichkeit einiger Harnstoff-Derivate in allen gängigen Lösungsmitteln machte die Aufnahme

von PFT-Spektren (Gerät: Bruker WH 90) in gesättigten d_8 -Dioxan-Lösungen (Locksubstanz) notwendig, (vgl. hierzu Angaben bei den speziellen Verbindungen). Die Verschiebung wurde in ppm gegen den internen Standard $(CH_3)_4Si$ angegeben. Positive ppm-Werte bedeuten Verschiebung feldabwärts von $(CH_3)_4Si$ (δ -Skala). Zu den ^{13}C -NMR-Spektren vergleiche die Abhandlung im spektroskopischen Teil.

Massenspektren wurden an einem Varian-MAT-Spektrometer, Modell CH-7, aufgenommen. Die Messungen erfolgten bei einer Energie von 72 eV und einer Emission von $100 \mu A$.

2. Ausgangsverbindungen

2,4- und 2,5-Bis(trifluormethylmercapto)pyrrol, 2,3,5-Tris(trifluormethylmercapto)pyrrol und 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrol werden nach Niemann³ unter Optimierung der dort beschriebenen Verfahren dargestellt.

2,5-Bis(Chlordifluormethylmercapto)thiophen synthetisiert man nach dem bei Hellwig²⁾ beschriebenen Verfahren.

Trifluormethansulfensäurechlorid, CF_3SOCl , erhält man nach der Vorschrift von Tullock und Coffmann³²⁰⁾ aus CCl_3SOCl durch Cl-F-Metathese mit NaF in Tetramethylensulfon bei $180^\circ C$. Die Reinigung des Produkts erfolgt durch Tieftemperaturdestillation und

anschließende fraktionierte Kondensation. Zum Schluß leitet man das Gas über CaO (HCl-Absorption) und P_4O_{10} (H_2O -Entfernung).

Chlordifluormethansulfensäurechlorid, $CClF_2SCl$, wird durch partielle Cl-F-Metathese aus CCl_3SCl mit SbF_3 in Tetramethylen-sulfon bei $130^\circ C$ hergestellt³²¹⁾. Die Reinigung erfolgt durch Destillation über eine Drehbandkolonne. Zur Trocknung erhitzt man über P_4O_{10} am Rückfluß.

Dichlorfluormethansulfensäurechlorid, CCl_2FSCl , wird durch Addition von Chlor bei $-80^\circ C$ an $CSClF$ (aus Thiophosgen mit $SbF_3/SbCl_5$ nach Barnhusen³²²⁾) erhalten¹³⁾. Die Reinigung des Produkts erfolgt durch Destillation über eine Fischer-Spaltrohrkolonne HMS 500, die Trocknung entspricht der des difluorierten Derivats (vgl.oben).

Trichlormethansulfensäurechlorid, CCl_3SCl , wurde freundlicherweise von der Firma Bayer zur Verfügung gestellt.

Bis(trifluormethylseleno)quecksilber, $Hg(SeCF_3)_2$, stellt man durch Umsetzung von $CF_3C(O)OAg$ mit Selen und Reaktion des dabei gebildeten $CF_3SeSeCF_3$ mit Quecksilber dar³²³⁾. Reaktion des Quecksilbersalzes mit Chlor⁷⁶⁾ liefert Trifluormethylselenenylchlorid CF_3SeCl , das durch Kondensation gereinigt und über P_4O_{10} getrocknet wird.

Pyrrol und Thiophen wurden als handelsübliche Produkte von der Firma Fluka bezogen und destillativ gereinigt. Selenophen stellt man nach einer Literaturvorschrift¹⁴⁸⁾ dar und destilliert über eine Fischer-Spaltrohrkolonne HMS 300.

Nonafluorbutylsulfonylisocyanat, $C_4F_9SO_2NCO$, wird aus dem entsprechenden Sulfonamid und $ClSO_2NCO$ nach Behrend¹⁷⁹⁾ dargestellt. Das Produkt reinigt man durch Destillation bei vermindertem Druck und kondensiert die benötigte Menge vor jeder Umsetzung in ein Zerschlaggefäß, das abgeschmolzen wird (hydrolyseempfindliche Substanz; diesbezügliche Ausführungen bei den einzelnen Präparaten).

Furancarbonsäureamid wird in Abwandlung einer Literaturvorschrift³²⁴⁾ durch Eintropfen von Furancarbonsäurechlorid in flüssiges Ammoniak bei $-70^{\circ}C$ hergestellt. Zur Reinigung sublimiert man das Produkt bei $80^{\circ}C$ und 10^{-3} Torr an einen auf $-30^{\circ}C$ gehaltenen Kühlfinger.

Trifluormethansulfonsäureamid, CF_3SNH_2 , wird durch Einleiten von CF_3SCl in flüssiges Ammoniak bei $-80^{\circ}C$ hergestellt³²⁵⁾³²⁶⁾. Die anschließende Reinigung umfaßt fraktionierte Kondensation und Lagern über $CaCl_2$ zur Entfernung von anhaftendem NH_3 .

Anilin, Cyclohexylamin, Melamin, 3-Amino-1,2,4-triazol und Methyljodid wurden bei der Firma Fluka,

C₆F₅NH₂ bei PCR, CF₃SO₃H bei der 3M Company bezogen.

Das Carbamat zur Darstellung des Präparats 37 überließ uns dankenswerterweise die Firma Hoffmann-La Roche.

Das Pyridin des Handels wurde einer sorgfältigen Trocknung gemäß einer diesbezüglichen Literaturvorschrift unterzogen³²⁷⁾. CH₃NH₂ wurde im Rahmen von Hochschullieferungen bezogen und durch Leiten über KOH getrock-

net. GeJ₄ lieferte die Firma Alpha. HgCl₂, AgNO₃,

CH₃COONa·3H₂O und SO₂Cl₂ wurden in der handelsüblichen

Qualität bezogen und eingesetzt. Das gleiche galt für

Jod; eine Reinigung durch Sublimation erweist sich

jedoch als vorteilhaft. Chlor wurde zur Trocknung

langsam über P₄O₁₀ geleitet. Silicagel (0,061-0,1 mm)

wurde von der Firma ICN Pharmaceuticals bezogen.

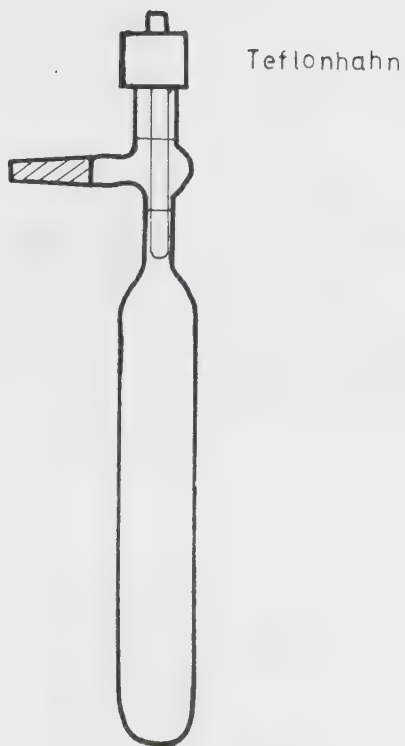
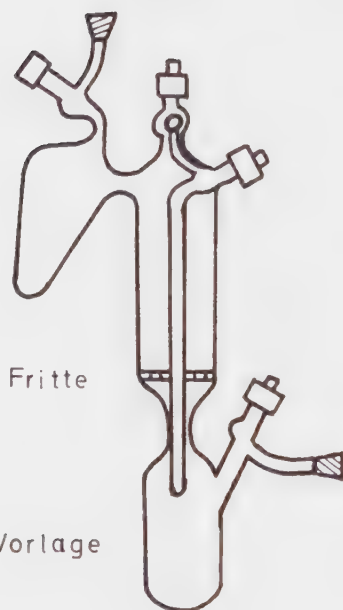


Fig.1 Fingerfalle

Reaktions-
gefäß



Fritte

Vorlage

Druck -
ausgleich



Fig.2 integrierte
Reaktions/Filtra-
tionsapparatur

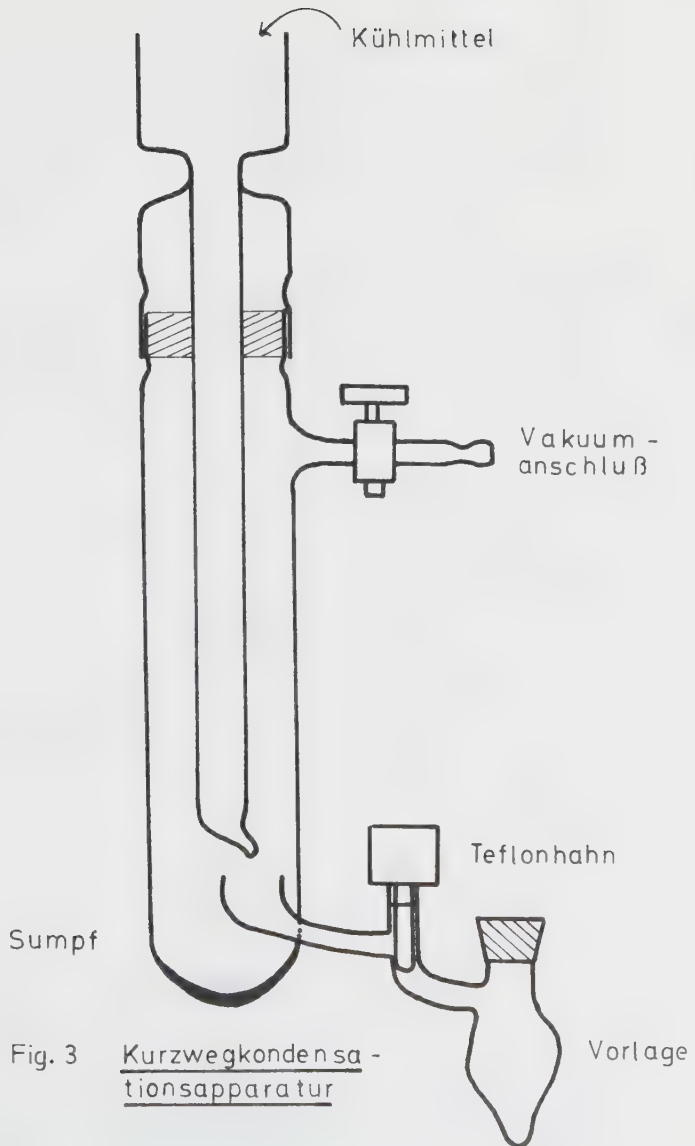
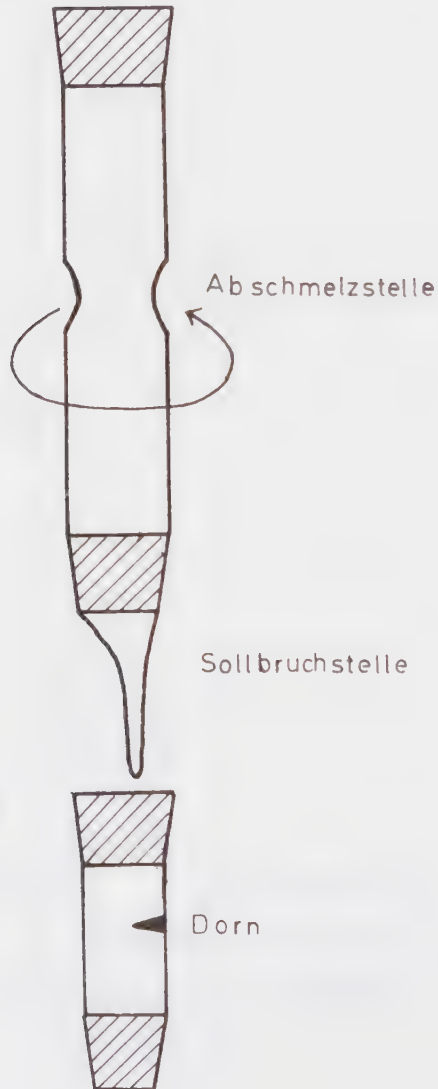


Fig.4 Zerschlaggefäß



3. Beschreibung der Versuche

3.1 N-Methylierung CF_3S -substituierter Pyrrole

1-Methyl-2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylmercapto)-pyrrol (1)

In einem 100-ml-Einhalskolben mit Magnetrührstab und aufgesetztem Dimroth-Kühler (-20°C) werden 6,4 g 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrol (14 mmol) zusammen mit 10 g CH_3J (70 mmol) vorgelegt und mit 50 ml 50%iger wäßriger NaOH-Lösung überschichtet. Unter kräftigen Rühren wird erwärmt, so daß leichter Rückfluß zu beobachten ist (ca. 50°C , Ölbad). Nach 24-48 h fällt beim Abkühlen ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt und in Aceton aufgenommen wird. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verbleiben farblose Kristalle, die im Exsikkator über P_4O_{10} getrocknet werden.

Smp.: 43°C

Ausbeute: 5,6 g (85% d. Th.)

$\text{C}_9\text{H}_5\text{F}_{12}\text{NS}_4$ (481,36)

^{19}F -NMR:

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42,04 \text{ ppm (m)}$

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42,94 \text{ ppm (m)}$

^1H -NMR:

$\delta(\text{CH}_3) = 4,23 \text{ ppm (s)}$

Massenspektrum:

m/e	44	45	69	70	72	73	82	85	88	94
%	4	3	43	6	6	4	3	3	19	6

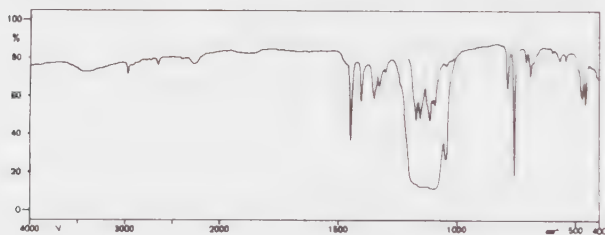
m/e	96	97	100	101	102	132	142	145	147	157
%	3	6	38	3	7	5	12	31	3	3

m/e	169	198	201	203	205	210	233	242	274	275
%	21	6	49	6	4	3	10	9	36	4

m/e	276	279	311	324	339	343	344	345	371	373
%	7	3	5	6	3	33	5	6	21	4

m/e	393	395	412	413	414	462	481	482	483
%	15	3	92	11	17	5	100	13	19

IR-Spektrum:



2973 (w), 2652 (w), 2280 (vw, br), 1446 (s), 1401 (m),
 1348 (m), 1325 (m), 1300 (w), 1171 (vs), 1152 (vs),
 1113 (vs), 1100 (vs), 1090 (vs), 1048 (s), 783 (m),
 758 (s), 708 (w), 689 (m), 678 (w, sh), 595 (vw),
 562 (w), 540 (w), 471 (m), 458 (m) cm^{-1} .

1-Methyl-2,3,5-tris(trifluormethylmercapto)pyrrol (2)

Die Apparatur und die Reaktionsbedingungen entsprechen denen bei der Darstellung von 1. Es gelangen
 8,4g 2,3,5-Tris(trifluormethylmercapto)pyrrol (20 μmol),
 15g CH_3J (110 mmol) und 60ml 50%ige KOH zur Anwendung.

Nach beendeter Umsetzung wird das Gemisch mit ca. 50ml n-Pentan versetzt und die organische von der wässrigen Phase getrennt. Letztere wird noch zweimal mit jeweils der gleichen Menge Pentan extrahiert. Nach Abziehen der leichtflüchtigen Bestandteile (Pentan, CH_3J) im schwachen Vakuum wird das Reaktionsprodukt zur Reinigung im vollen Vakuum (10^{-3} Torr) bei möglichst geringer Wärmeeaufwendung (Wasserbad) in eine Kühlfalle umkondensiert. Es fällt dabei rein als wasserklare Flüssigkeit an.

Sdp: 208°C (extrap.) Ausbeute: 7 g (80% d. Th.)

$\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_9\text{NS}_3$ (381,30)

Ber.: C 25,20 H 1,06 N 3,67

Gef.: C 24,95 H 1,10 N 3,71

Ber.: S 25,23

Gef.: S 24,53

^{19}F -NMR: δ (CF_3S) = 43,10 ppm (q)

δ (CF_3S) = 44,20 ppm (s)

δ (CF_3S) = 44,26 ppm (q)

 J (F,F) = 1,75 Hz

^1H -NMR: δ (CH_3) = 4,11 ppm (s, 3H)

δ (4-H) = 7,15 ppm (s, 1H)

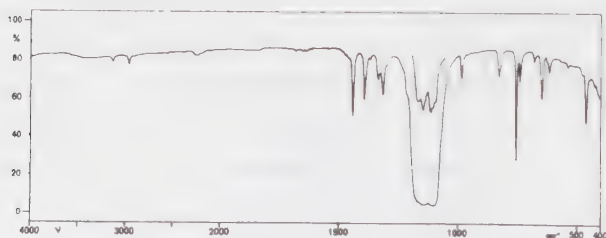
Massenspektrum:

m/e	28	42	45	57	66	69	70	71	72
%	3	12	4	3	3	28	3	2	2
m/e	98	100	101	102	103	110	133	142	145
%	6	3	29	3	3	5	2	8	5
m/e	147	174	175	176	211	243	271	272	273
%	2	17	1	2	7	12	39	3	5
m/e	293	312	313	314	367	381	382	383	
%	6	100	11	15	3	71	9	10	

Dampfdruckkurve:

p [Torr]	0,6	1,1	1,8	3,2	4,5	9	19
t [°C]	43	49	57	67	74	85	102
p [Torr]	30	41	68	95	165	234	370
t [°C]	111	116	131	140	155	167	181

IR-Spektrum:



3135 (w), 2961 (w), 2250 (vw,br), 1441 (m), 1393 (m),
 1336 (m), 1316 (m), 1299 (w,sh), 1215 (m,sh),
 1169 (vs), 1149 (vs), 1115 (vs), 1105 (vs,sh),
 1095 (vs, sh), 985 (m), 825 (m), 754 (s), 738 (m),

679 (w), 648 (m), 613 (w), 540 (w), 478 (w,sh),
461 (m) cm^{-1} .

3,4,5-Trijod-1-methyl-2-(trifluormethylmercapto)-pyrrol (3)

Apparatur und Reaktionsbedingungen entsprechen denen der vorausgegangenen beiden Präparate. 12,6 g 3,4,5-Trijod-2-trifluormethylmercapto-pyrrol (23 mmol) werden mit 15 g CH_3J (106 mmol) vorgelegt und mit ca. 80 ml 50%iger KOH überschichtet. Nach Abschluß der Reaktion wird der entstandene Feststoff abfiltriert, gründlich neutral gewaschen und aus Pentan oder Äther umkristallisiert: farblose Kristalle.

Smp.: 90°C

Ausbeute: 8,1 g (62% d.Th.)

$\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3\text{J}_3\text{NS}$ (558,87)

Ber.: C 12,60 H 0,53 N 2,46

Gef.: C 12,70 H 0,58 N 2,51

Ber.: S 5,61

Gef.: S 5,55

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 44,65 \text{ ppm}$

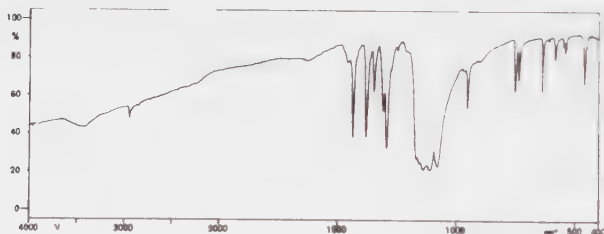
^1H -NMR (in $\text{C}_6\text{F}_6/\text{CDCl}_3$; 1:3):

$\delta(\text{CH}_3) = 4,01 \text{ ppm}$

Massenspektrum:

m/e	62	64	68	69	80	85	94	108
%	4	4	9	11	3	3	39	3
m/e	109	110	127	163	189	195	204	236
%	48	3	19	3	3	30	3	42
m/e	237	254	305	363	490	492	493	559
%	3	4	7	26	100	7	3	85
m/e	560							
%	7							

IR-Spektrum:



2942 (m), 1455 (w), 1434 (s), 1379 (s), 1345 (m),
 1308 (m), 1291 (s), 1271 (m), 1248 (w), 1205 (w, sh),
 1168 (vs), 1155 (vs), 1139 (vs), 1109 (vs), 1079 (vs),
 951 (m), 750 (m), 735 (m), 634 (m), 609 (vw), 581 (m),
 549 (w), 541 (w), 539 (w), 459 (m) cm^{-1} .

3.2. N-Schwermetall-Derivate CF_3S -substituierter Pyrrole

1,1'-Bis[2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrolyl]-
quecksilber (4)

5 g 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrol (11

mmol) werden im 250-ml-Rundkolben mit Magnetrührstab vorgelegt. Eine Lösung von 4 g HgCl_2 (15 mmol) und 15 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (110 mmol) in 100 ml H_2O wird zugesetzt und 24 h lang kräftig gerührt. Zwischendurch wird der ausgefallene, klumpende Feststoff mit einem Glasstab so fein wie möglich zerstossen. Nach beendeter Umsetzung wird im Wasserstrahlvakuum abgesaugt, im Exsikkator über P_4O_{10} getrocknet und aus n-Hexan umkristallisiert: farblose Kristalle

Smp: 134,5–135,5°C

Ausbeute: 5,4 g (89% d.Th.)

$\text{C}_{16}\text{F}_{24}\text{HgN}_2\text{S}_8$ (1133,24)

Ber.:	C	16,96	N	2,47
-------	---	-------	---	------

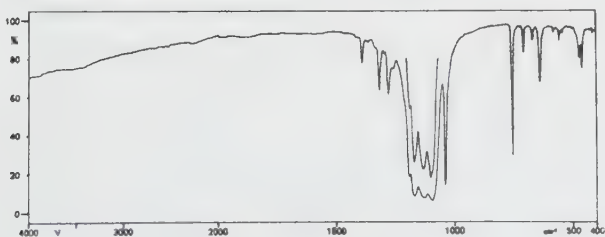
Gef.:	C	16,72	N	2,60
-------	---	-------	---	------

^{19}F -NMR (in $\text{C}_6\text{F}_6/\text{Aceton}$; 1:1):

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 41,82 \text{ ppm (m)}$

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43,47 \text{ ppm (m)}$

IR-Spektrum:



1390 (m), 1362 (w), 1318 (m), 1295 (w), 1280 (m),
1258 (m,sh), 1190 (vs), 1171 (vs), 1131 (vs), 1101 (vs),
1094 (vs,sh), 1039 (vs), 751 (s), 706 (w), 668 (w),
666 (w,sh), 638 (m), 578 (vw), 552 (w), 540 (vw),
470 (m), 460 (m) cm^{-1} .

1,1'-Bis[4-chlor-2,3,5-tris(trifluormethylmercapto)-
pyrrolyl]-quecksilber (5)

Darstellungs- und Reinigungsverfahren entsprechen denen
des Präparats 4. Farblose Kristalle.

Smp: 96,5°C

Ausbeute: 5,5 g (88% d.Th.)

$\text{C}_{14}\text{F}_{18}\text{Cl}_2\text{HgN}_2\text{S}_6$ (1002,016)

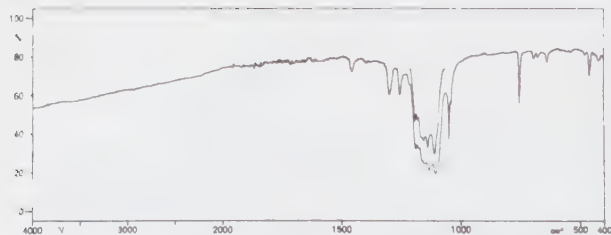
^{19}F -NMR (in $\text{C}_6\text{F}_6/\text{Aceton}$; 1:1):

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 41,80 \text{ ppm (m)}$

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42,07 \text{ ppm (s)}$

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43,13 \text{ ppm (m)}$

IR-Spektrum:



1456 (w), 1300 (m), 1254 (m), 1212 (m,sh), 1189 (vs),
1180 (vs), 1165 (vs,sh), 1156 (vs), 1140 (vs),
1111 (vs), 1050 (s), 1040 (m), 754 (s), 693 (vw),
678 (vw), 639 (w), 480 (vw), 461 (w), 457 (w,sh),
421 (vw) cm^{-1} .

1,1'-Bis[2,3,5-tris(trifluormethylmercapto)pyrrolyl]-
quecksilber (6)

Darstellungs-und Reinigungsverfahren entsprechen
denen des Präparates 4. Farblose Kristalle.

Smp.: 80,5°C

Ausbeute: 5,8 g (91% d.Th.)

$\text{C}_{14}\text{H}_2\text{F}_{18}\text{HgN}_2\text{S}_6$ (933,13)

Ber.: C 18,02 H 0,22 N 3,00

Gef.: C 18,00 H 0,49 N 2,90

^{19}F -NMR (in $\text{C}_6\text{F}_6/\text{Aceton}$ 1:1):

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42,42 \text{ ppm (m)}$

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43,54 \text{ ppm (s)}$

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 44,04 \text{ ppm (m)}$

^1H -NMR(in $\text{C}_6\text{F}_6/d_6\text{-Aceton}$; 1:1)

$\delta(4\text{-H}) \begin{cases} 7,48 \text{ ppm (m)} \\ 7,17 \text{ ppm (m)} \\ 6,87 \text{ ppm (m)} \end{cases}$

(äußere Signale durch Kopplung mit Hg bedingt)

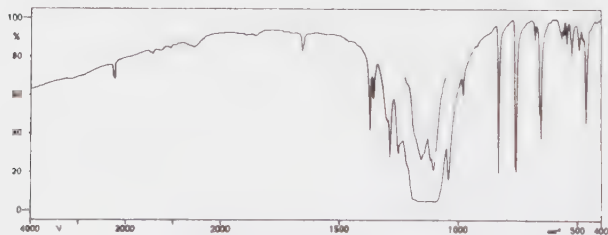
$$J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg}) = 55 \text{ Hz}$$

$$J(^1\text{H}, ^{19}\text{F}) = 0,6 \text{ Hz}$$

Massenspektrum:

m/e	28	32	43	45	52	57	69	70	83
%	100	21	4	5	5	3	37	4	3
m/e	84	94	100	101	102	103	127	128	145
%	5	3	4	38	15	4	3	3	4
m/e	146	160	196	197	198	202	228	229	230
%	3	6	18	3	5	3	22	10	3
m/e	271	273	278	279	297	298	299	300	366
%	21	3	3	4	4	51	5	7	81
m/e	367	368	369	934	936				
%	42	14	5	10	4				

IR - Spektrum:



3135(m), 3120 (m), 1659 (w), 1653 (w,sh), 1371 (m),
 1358 (m), 1300 (m,sh), 1288 (s), 1251 (s), 1218 (s,sh),
 1182 (vs,sh), 1157 (vs), 1145 (vs,sh), 1118 (vs),

1106 (vs), 1042 (vs), 980 (m), 831 (vs), 761 (s),
758 (s), 678 (w), 669 (vw), 658 (m), 652 (s), 565 (w),
558 (w), 542 (w), 522 (m), 492 (w), 462 (m) cm^{-1} .

1,1'- Bis[2,5-bis(trifluormethylmercapto)pyrrolyl]-
quecksilber (7)

Darstellungs- und Reinigungsverfahren entsprechen
denen des Präparates 4. Farblose Kristalle.

Smp.: 107,5 - 108,5°C Ausbeute: 6,1 g (89% d.Th.)

$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{F}_{12}\text{HgN}_2\text{S}_4$ (733,01)

Ber.: C 19,66 H 0,55 N 3,82

Gef.: C 19,66 H 0,75 N 3,98

^{19}F -NMR (in C_6F_6 / Aceton 1:1)

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 44,26 \text{ ppm (s)}$

^1H -NMR

$\delta(3-,4-\text{H}) \begin{cases} = 7,22 \text{ ppm (s)} \\ = 6,94 \text{ ppm (s)} \\ = 6,66 \text{ ppm (s)} \end{cases}$

(äußere Signale durch Kopplung mit Hg bedingt)

$J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg}) = 51 \text{ Hz}$

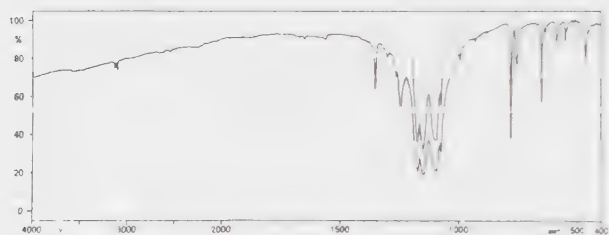
Massenspektrum:

m/e	46	53	69	70	96	97	98	102	121
%	10	4	26	8	54	7	3	7	4

m/e	128	165	171	173	197	198	199	200
%	3	4	37	3	8	31	4	4

m/e	266	267	268	730	731	732	733	734	736
%	100	27	11	4	8	8	6	11	4

IR - Spektrum:



3130 (m), 3105 (m), 1350 (m), 1299 (w), 1261 (m),
1242 (m), 1172 (vs), 1148 (vs), 1095 (vs,br), 1071 (vs),
991 (m), 926 (w), 779 (s), 756 (m), 751 (m), 649 (m),
630 (vw), 586 (w), 548 (w), 540 (vw), 461 (m) cm^{-1} .

2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrolyl-1-silber (8)

In einem 100-ml-Rundkolben mit Magnetrührstab werden 5 g 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrol (11 mmol) vorgelegt und eine wässrige AgNO_3 -Lösung (2,5 g AgNO_3 (15 mmol) in 50 ml H_2O) zugesetzt. 24 h lang wird kräftig gerührt; zwischendurch zerstößt man den ausfallenden klumpenden Niederschlag mit einem Glasstab so fein wie möglich. Der weiße Feststoff wird im Wasserstrahlvakuum abgesaugt, gründlich mit

H₂O und n-Hexan gewaschen und im Exsikkator über P₄O₁₀ getrocknet. Aus Äther kann umkristallisiert werden; im allgemeinen liegt die Verbindung jedoch ausreichend rein vor.

Zers.-P.: ca. 255°C Ausbeute: 5,7 g (93% d.Th.)

C₈AgF₁₂NS₄ (574,20)

Ber.: C 16,73 Ag 18,78 N 2,45

Gef.: C 16,90 Ag 18,82 N 2,36

¹⁹F-NMR (in C₆F₆/C₂H₅OH 1:1):

δ (CF₃S) = 42,85 (m)

δ (CF₃S) = 44,08 (m)

Massenspektrum:

m/e	28	39	49	51	65	66	69	70	77	82
%	5	5	4	7	4	3	26	3	22	3

m/e	88	94	100	102	103	114	126	133	135	145
%	7	13	14	11	3	3	6	3	4	4

m/e	152	153	169	201	202	203	205	217	218	260
%	3	6	5	9	8	43	100	22	3	3

m/e	262	264	265	310	328	329	332	334	379	396
%	4	4	4	7	5	4	11	5	3	3

m/e	398	400	401	402	403	466	467	468	469	682
%	14	6	17	3	4	4	17	3	3	3

IR - Spektrum (in Nujol/Halocarbon):



1391 (w), 1320 (w,br), 1168 (vs), 1150 (vs), 1130 (vs,br),
1095 (vs,br), 1042 (s), 1010 (s), 751 (s), 691 (w),
668 (vw), 602 (m), 548 (w), 468 (m) cm^{-1} .

3.3. Basenaddukte des „TTP“

2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrol/Ammo- niak-Addukt (9)

In einem 50-ml-Zweihalskolben mit Intensivkühler (-50°C) mit Trockenrohr (CaCl_2), Magnetrührstab und Gaseinleitungsrohr werden 2,4 g 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrol (5 mmol) vorgelegt und gründlich mit getrocknetem N_2 gespült. Anschließend wird das Reaktionsgefäß auf -40°C gekühlt (Methanol/ N_2 (1)) und NH_3 im Überschuß über einem KOH-Trocken-turm einkondensiert (ca. 5 g, 294 mmol). Man läßt über Nacht auf Raumtemperatur aufwärmen und rührt ins-
gesamt ca. 40 h. Dann wird die Kühlung entfernt um überschüssiges NH_3 zu entfernen. Zurück bleibt ein weißer, sehr hydrolyseempfindlicher Feststoff.

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42,76 \text{ ppm (m)}$
 $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43,72 \text{ ppm (m)}$
 ^1H -NMR: $\delta(\text{NH}_3) = 4,85 \text{ ppm (s, br)}$

2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrol/Pyridin-
Addukt(10)

Im 25-ml-Rundkolben werden 4,3 g Tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrol (9 mmol) mit 0,75 g Pyridin (9,5 mmol) zusammengegeben, wobei schwache Erwärmung zu bemerken ist. Man rührt 24 h lang und bringt dann im Eisbad durch Anreiben mit einem Glasstab zur Kristallisation. Zum Entfernen von Resten der Ausgangsprodukte wird über Nacht bei ca. 1 Torr an der Vakuumlinie evakuiert. Es verbleiben hellgelbe, tafelförmige Kristalle, die knapp oberhalb Raumtemperatur schmelzen.

Smp.: ca. 30°C

Ausbeute: 4,1 g (82 % d.Th.)

$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{F}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$ (546,45)

Ber.: C 28,57 H 1,11 N 5,13 S 23,47

Gef.: C 27,94 H 1,21 N 5,11 S 23,83

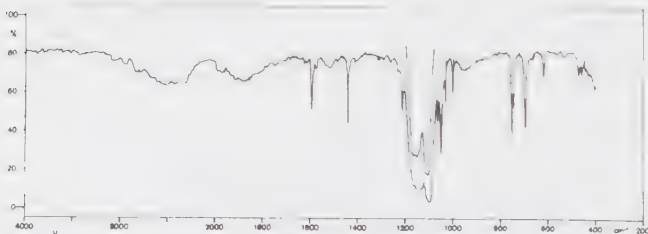
^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43,19 \text{ ppm (m)}$
 $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 44,09 \text{ ppm (m)}$

$^1\text{H-NMR}$: $\delta(2-,6-\text{H}) = 8,95 \text{ ppm (m)}$
 $\delta(4-\text{H}) = 8,00 \text{ ppm (m)}$
 $\delta(3-,5-\text{H}) = 7,65 \text{ ppm (m)}$
 $\delta(\text{N-H}_{\text{Pyrrol}}) = 14,88 \text{ ppm (s)}$

Massenspektrum:

m/e	25	28	39	44	45	49	50	51	52	53	69	70
%	7	5	5	5	5	3	13	17	27	5	48	6
m/e	71	76	78	79	80	82	83	88	94	95	100	101
%	4	3	6	52	3	3	4	24	7	3	38	4
m/e	102	126	128	132	145	157	169	184	190	201	202	203
%	15	6	4	6	17	4	15	6	3	35	3	4
m/e	233	240	260	262	296	309	310	311	328	329	330	331
%	9	8	28	5	6	12	5	3	3	26	3	5
m/e	371	378	379	381	398	399	400	401	448	467	468	469
%	5	3	17	3	97	11	19	3	5	100	12	17

IR - Spektrum:



ca. 2500 (w,br), ca. 1900 (w,br), 1592 (m), 1575 (vw),
1518 (vw,br), 1441 (m), 1211 (m), 1168 (vs), 1150 (vs),
1112 (vs), 1105 (vs), 1064 (m), 1050 (s), 1030 (m)
1000 (w), 751 (s), 745 (m), 695 (m), 618 (w), 472 (w),
458 (w) cm^{-1} .

2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrol/Trimethyl-
amin-Addukt (11)

In einem 25-ml-Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und Intensivkühler (-30°C) mit Trockenrohr (CaCl_2) werden bei -30°C 3 g 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrol (6 mmol) vorgelegt und unter Rühren mit einem Magnetrührstab Trimethylamin im Überschuß (4 g; 68 mmol) über einen Trockenturm (KOH) einkondensiert. Man läßt auf Raumtemperatur aufwärmen und rührt 24 h lang nach. Dann wird die Kühlung entfernt, um überschüssiges Amin abdampfen zu lassen. Anschließend verbindet man den Kolben mit einem Vakuumsystem und entfernt Reste der flüchtigen Base im schwachen Vakuum (ca. 50 Torr). Dabei wird ein weißer Festkörper im Kolben beobachtet. Nach einigen Stunden vermindert man den Druck auf 10^{-3} Torr und beläßt bei diesem Vakuum für weitere vier bis acht Stunden. Das Produkt sollte nahezu geruchsfrei sein. Farblose Kristalle.

Smp.: 85 - 86°C

Ausbeute: 3,1 g (92 % d.Th.)

$C_{11}H_{10}F_{12}N_2S_4$ (526,46)

^{19}F -NMR: $\delta(CF_3S) = 42,91$ ppm (m)

$\delta(CF_3S) = 44,06$ ppm (m)

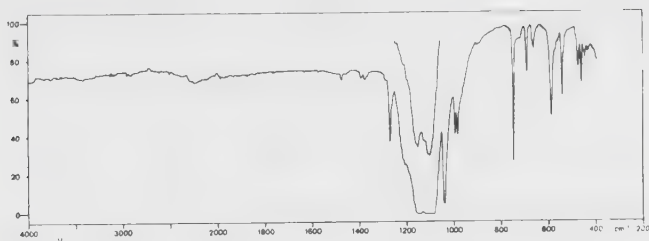
^1H -NMR: $\delta(CH_3) = 3,15$ ppm (s)

$\delta(N-H_{Pyrrol}) = 14,61$ ppm (s)

Massenspektrum:

m/e	40	41	42	43	44	45	57	58	59	69
%	3	4	25	5	4	6	4	53	23	61
m/e	70	71	76	82	83	88	90	94	95	100
%	8	5	3	3	5	34	3	9	4	53
m/e	101	102	126	128	132	145	157	158	169	184
%	6	18	7	5	8	17	5	3	19	7
m/e	190	201	202	203	233	240	260	261	262	296
%	3	43	3	6	12	9	33	3	6	7
m/e	309	310	311	328	329	330	331	339	371	378
%	12	6	3	4	26	3	5	3	5	3
m/e	381	398	399	400	448	467	468	469		
%	3	100	11	18	6	90	11	16		

IR - Spektrum (in Nujol/Halocarbon):



1475 (vw), 1391 (vw), 1375 (vw), 1289 (w,sh), 1270 (s),
1216 (s,sh), 1208 (s), 1160 (vs,sh), 1151 (vs), 1151
(vs), 1125 (vs), 1102 (vs), 1040 (vs), 995 (m), 983 (m),
968 (w,sh), 749 (s), 720 (vw,sh), 690 (w), 660 (vw),
588 (m), 541 (m), 472 (w), 460 (w), 445 (vw), 430 (vw).
cm⁻¹.

3.4. N-funktionelle Derivate des „TTP“

Vorbemerkungen:

Alle N-Funktionalisierungen am vierfach substituier-
ten Pyrrol-Kern, die von Silbersalz 8 ausgehen, soll-
ten nur in ausgeheizten Apparaturen vorgenommen wer-
den (mindestens 10 Minuten nichtleuchtende Bunsenflam-
me, 10⁻³ Torr Vakuum, Abkühlen unter getrocknetem Ar-
gon). Um weitestgehend fettfreies Arbeiten zu gewähr-
leisten, werden ausschließlich Teflonhähne (System
Young) verwendet. 8 wird nach Vortrocknen im Vakuum-
exsikkator über P₄O₁₀ in das Reaktionsgefäß gegeben

und dort bei ca. 110°C (nicht wesentlich höher, sonst langsame Zersetzung!) und 10^{-3} Torr ca. 36 h lang getempert. Der Anschluß an das Vakuumsystem führt über ein mit P_4O_{10} gefülltes Gefäß (z. B. Kühlfalle).

Die Reagenzien CF_3SCl und CF_3SeCl werden nach den bekannten Verfahren ($\text{CaO}/\text{P}_4\text{O}_{10}$) mehrfach getrocknet. J_2 wird sublimiert und über H_2SO_4 im Exsikkator gelagert. Als Lösungsmittel gelangt n-Pentan zur Anwendung (geringe Neigung zur Wasseraufnahme), das nach Vortrocknen über CaH_2 weiter über LiAlH_4 gekocht und unter Argon in eine Glasbombe mit Teflonhahn gefüllt wird. Die Lagerung erfolgt über frisch regeneriertem Molekularsieb 4 Å.

„Belüftungen“ des Reaktionssystems sowie jegliche Operationen bei Normaldruck erfolgen ausschließlich unter getrocknetem (Blaugel/ $\text{KOH}/\text{P}_4\text{O}_{10}$), O_2 -freiem Argon.

1,2,3,4,5-Pentakis(trifluormethylmercapto)pyrrol (12)

In einer ausgeheizten Fingerfalle mit Teflonhahn (ca. 20ml Volumen, vgl. Fig. 1), die mit einem kleinen Magnetrührstab ausgestattet ist, werden 6,6 g (12 mmol) 8 vorgelegt und wie eingangs beschrieben getempert. Nach dem Abkühlen kondensiert man 6,7 g (49 mmol) CF_3SCl auf und rührt das Gemisch 24 h lang bei Raumtemperatur. Die Reaktion setzt unmittelbar nach dem

Aufkondensieren noch unterhalb Raumtemperatur ein (Zusammenballen des Feststoffs, AgCl-Bildung). Nach Abschluß der Reaktion wird überschüssiges CF_3SCl binnen 15 min im Vakuum entfernt und das gebildete Produkt sodann innerhalb 36 h im Hochvakuum ohne Wärmeanwendung in eine Kühlfalle sublimiert. Farblose Kristalle.

Smp.: 43°C

Ausbeute: 5,5 g (85% d. Th.)

$\text{C}_9\text{F}_{15}\text{NS}_5$ (567,40)

Ber.: C 19,05 N 2,47 S 28,26

Gef.: C 19,18 N 2,18 S 28,46

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 41,41 \text{ ppm (m, 6F)}$

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 41,86 \text{ ppm (m, 6F)}$

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 49,32 \text{ ppm (sept, 3F)}$

$J(\text{F}, \text{F}) = 1,4 \text{ Hz}$

Massenspektrum:

m/e	28	29	42	44	56	57	69	70	71	81
%	8	3	7	12	11	14	19	3	9	4

m/e	83	85	87	88	95	97	100	101	102	103
%	6	16	3	5	4	6	9	5	5	3

m/e	109	111	135	145	151	169	201	233	260	309
%	3	4	5	6	4	4	11	3	8	4

m/e	328	378	397	398	399	466	467	468	567
%	8	5	32	4	6	32	4	6	100

UV-Spektrum (n-Hexan):

$$c = 4,55 \text{ mg}/100\text{ml}$$

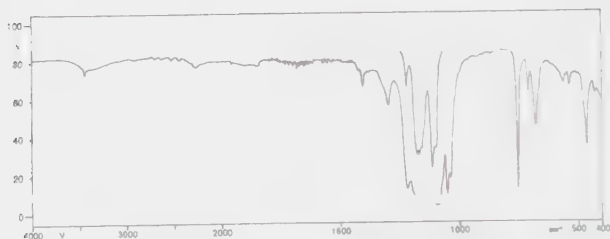
$$\lambda_{\text{max}} = 223 \text{ nm}$$

$$\epsilon = 9950 \text{ l/mol cm}$$

$$\lambda_{\text{max}} = 255 \text{ nm}$$

$$\epsilon = 7700 \text{ l/mol cm}$$

IR-Spektrum:



3441 (vw), 2270 (vw, br), 1404 (w), 1320 (w, sh), 1298 (m), 1218 (s), 1181 (vs, sh), 1176 (vs), 1168 (vs), 1158 (vs), 1148 (vs, sh), 1111 (vs), 1099 (vs), 1050 (s), 1035 (s), 751 (s), 709 (w), 678 (m), 662 (w, sh), 560 (w), 536 (w), 472 (m, sh), 462 (m), 428 (w) cm^{-1} .

Sulfonylierungen mit 12

Allgemein werden ca. 0,2 g 12 (0,35 mmol) in 2 ml C_6F_6 gelöst und in ein NMR-Probenröhrchen (5 mm) gegeben. Man setzt etwas mehr als die äquimolare Menge an Alkohol, Amin oder Thiol zu, verschließt mit einer Plastikkappe (im Falle der Aminderivate: abschmelzen) und läßt reagieren. Die Reaktionsprodukte werden mit

Hilfe der ^{19}F -NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

O-Äthyl-trifluormethyl-thioperoxid (14)

Ausbeute: ca. 70% nach 6 h bei Raumtemperatur (geschätzt nach ^{19}F -NMR) aus Äthanol und 12.

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 53,72 \text{ ppm (s)}$

^1H -NMR: $\delta(\text{CH}_3) = 1,35 \text{ ppm (t)}$

$\delta(\text{CH}_2) = 4,09 \text{ ppm (q)}$

$J(\text{H,H}) = 7,0 \text{ Hz}$

Massenspektrum: $m/e = 117 (\text{CF}_3\text{SO}^+)$

O-2-Propyl-trifluormethyl- thioperoxid (15)

Ausbeute: 100% nach 6 h bei Raumtemperatur (^{19}F -NMR) aus 2-Propanol und 12.

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 54,30 \text{ ppm (s)}$

O-t-Butyl-trifluormethyl-thioperoxid (16)

Ausbeute: 100% nach 6 h bei Raumtemperatur (^{19}F -NMR) aus t-Butanol und 12.

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 53,51 \text{ ppm (s)}$

Phenyl-trifluormethyl-disulfan (17)

Ausbeute: ca. 75% nach 6 h bei Raumtemperatur (^{19}F -NMR) aus Thiophenol und 12.

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 46,59 \text{ ppm (s)}$

Diäthyl-trifluormethylmercapto-amin (18)

Ausbeute: 100% nach ca. 15 h bei 50°C (^{19}F -NMR)
aus Diäthylamin und 12.

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 49.69 \text{ ppm}$

Trifluormethylmercapto-bis(trifluormethylselenenyl)-amin (19)⁺

Die thermisch labile Verbindung bildet sich in untergeordnetem Maße neben viel $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$ und anderen Zerfallsprodukten sowie unumgesetzten Edukten bei mehrtägigem Erhitzen von Bis(trifluormethylselenenyl)amin mit 12 in C_6F_6 (ca. 70-80°C). Identifikation NMR-spektroskopisch.

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{Se}) = 45.78 \text{ ppm}$
 $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 55.04 \text{ ppm}$

Cycloadditionsversuche mit Verbindung 12

Diese Untersuchungen werden direkt im NMR-Probenröhrchen (5 mm) vorgenommen. Als Dienophile dienen $\text{CF}_3\text{SC(S)F}$, $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CS}$ und F_2CSe . Ungefähr äquimolare Mengen von 12 (ausgehend von ca. 0,4 mmol) und jeweils einer der genannten Carbonylhomologen werden in ein 5 mm-Probenröhrchen kondensiert und im Vakuum abgeschmolzen. Alle Untersuchungen (^{19}F -NMR) zeigen auch bei erhöhter Temperatur keinerlei Umsetzung an.

⁺ zusammen mit Dipl.-Chem. A. Darmadi, Bochum

- a) 12 + $\text{CF}_3\text{SC(S)F}$ keine Reaktion nach 144 h bei 100°C
 b) 12 + $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CS}$ keine Reaktion nach 144 h bei 100°C
 c) 12 + F_2CSe keine Reaktion nach 336 h bei -20°C .

In allen Fällen werden im ^{19}F -NMR-Spektrum nur die Signale der Ausgangssubstanzen vorgefunden. Im Fall c) muß die Temperatur relativ niedrig gehalten werden, um eine Polymerisation des F_2CSe zu vermeiden.

Photolyse von 12

0,2 g 12 (0,4 mmol) werden in ein 5 mm-Quarz-Probenrohr mit Schliff gefüllt und an der Vakuumlinie ca. 1,5 ml C_6F_6 (als Lösungsmittel und Meßstandard) aufkondensiert. Das Röhrchen wird im Vakuum abgeschmolzen und mit einer Quecksilber-Höchststrucklampe Osram HBO 500W/2 aus 20 cm Entfernung (optische Bank) bestrahlt. Der Zerfall von 12 in Pyrrolylradikale und CF_2SSCF_3 kann ^{19}F -NMR-sowie ESR-spektroskopisch in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer verfolgt werden (vgl. „Theoretischer Teil“). Nach 14 Stunden kann kein Ausgangsprodukt mehr nachgewiesen werden.

1-Trifluormethylselenenyl-2,3,4,5-tetrakis (trifluormethylmercapto)pyrrol (13)

Die Reaktionsapparatur entspricht der des Präparats 12. Das gleiche gilt für die Behandlung der Reagenzien und den Reaktionsmodus. 5 g 8 (9 mmol) reagieren mit

7 g CF_3SeCl (38 mmol) binnen 72 h bei Raumtemperatur.
Auch die Aufarbeitung des Produkts geschieht analog zu 12. Wiederholte Sublimation liefert weiße Kristalle.

Ausbeute: 2,9 g (55% d.Th.)

$\text{C}_9\text{F}_{15}\text{NS}_4\text{Se}$ (614,30)

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{Se}) = 41,11 \text{ ppm (sept.)}$
 $J(\text{F},\text{F}) = 1,75 \text{ Hz}$
 $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 41,91 \text{ ppm (m)}$
 $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42,42 \text{ ppm (m)}$

Massenspektrum:

m/e	30	69	70	82	88	94	100	101	102
%	3	81	13	5	27	17	36	3	64
m/e	104	114	126	128	130	132	145	147	149
%	5	4	20	3	3	6	20	3	3
m/e	157	158	169	190	201	203	240	260	296
%	4	5	15	4	25	3	3	5	6
m/e	309	328	329	330	339	371	378	379	398
%	4	75	11	14	7	3	12	3	18
m/e	400	406	408	411	466	467	468	470	527
%	3	5	11	4	100	28	19	5	5
m/e	544	546	548	613	615	617			
%	5	10	3	12	25	8			

2,2',3,3',4,4',5,5'-Octakis(trifluormethylmercapto)-
-bi-2H-pyrrol-2-yl(20)

Die Reaktion wird in einer ausgeheizten Spezialapparatur mit integrierter Filtrationseinrichtung (Fig.2) vorgenommen. 5 g 8 (9 mmol) werden im oberen Kolben vorgelegt und wie üblich getempert. Anschließend werden ca. 10 ml speziell getrocknetes n-Pentan (vgl. Vorbemerkungen) aufkondensiert und nach Aufwärmen auf Raumtemperatur 1 g Jod, möglichst fein pulverisiert (4 mmol, schwacher Unterschuß) im Argon-Gegenstrom zugesetzt. Man läßt bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren mit dem Magnetrührstab reagieren. Schon nach kurzer Zeit zeigt zunehmende Gelbfärbung des Feststoffs (AgJ) und Farbaufhellung der Lösung (violett → orangerot) den Ablauf der Reaktion an. Man läßt ca 24 Stunden rühren; dann wird durch Kippen der Apparatur filtriert (u.U. schwaches Vakuum). Sollen O₂-freie Lösungen (z.B. für ESR-Spektren) verwendet werden, so kann jetzt direkt aus dem Vorlagekolben (z.B. in der Glove-Box) entnommen werden. Zur weiteren Aufarbeitung des an sich luftunempfindlichen Produkts wird die Vorlage geöffnet, der Inhalt in einen kleinen Rundkolben gegeben und auf ungefähr den vierten Teil eingeengt (Vakuum). Der ausfallende weiße Feststoff wird im Wasserstrahlvakuum abgesaugt und mit wenig Pentan gewaschen.

Smp.: 116,5-117°C

Ausbeute: 2,5 g (62% d.Th.)

C₁₆F₂₄N₂S₈ (932,67)

Ber.: C 20,61 N 3,00 S 27,50

Gef.: C 20,61 N 3,01 S 27,63

¹⁹F-NMR: δ(CF₃S) = 34,75 ppm (m)

δ(CF₃S) = 35,67 ppm (m)

δ(CF₃S) = 37,34 ppm (m)

δ(CF₃S) = 38,54 ppm (m)

Massenspektrum:

m/e	27	39	69	70	85	87	88	94	100
%	5	15	66	8	40	14	22	9	36

m/e	101	102	103	116	126	131	132	135	137
%	20	51	13	5	14	8	6	18	6

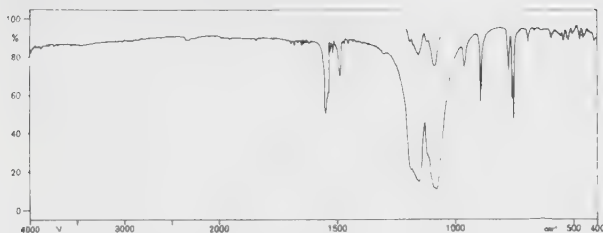
m/e	145	147	151	153	169	201	203	233	240
%	23	8	13	7	16	38	9	6	7

m/e	260	296	309	328	329	330	339	371	378
%	18	7	11	54	23	12	5	6	17

m/e	379	398	399	400	466	467	468	469
%	14	77	9	14	100	88	28	15

M⁺ (m/e = 932) wurde mit 6 als Eichsubstanz nachgewiesen.

IR-Spektrum:



1548 (m), 1541 (m,sh), 1536 (m), 1488 (w), 1192 (vs),
1178 (vs,sh), 1156 (vs,br), 1145 (vs,sh), 1121 (vs),
1102 (vs,sh), 1090 (vs,br), 1078 (vs,sh), 965 (w),
897 (m), 778 (w), 761 (m), 691 (vw), 595 (vw),
541 (vw), 529 (vw), 520 (vw), 505 (vw), 473 (vw),
460 (vw) cm^{-1} .

Umsetzung von 8 mit Chlor

In einer Fingerfalle (Fig.1) wird 1 g vorgetrocknetes 8 (1,7 mmol) in gewohnter Weise bei 110°C getempert; anschließend werden 3,7 g trockenes Chlor (52 mmol) aufkondensiert. Man sorgt für gute Durchmischung (Schüttelmaschine) und arbeitet nach 48 h Reaktion bei Raumtemperatur auf. Zunächst werden die leichtflüchtigen Bestandteile (im wesentlichen Cl_2) im schwachen Vakuum abkondensiert. Dann legt man volles Vakuum an (10^{-3} Torr) und beläßt 48 h bei Raumtemperatur mit angeschlossener Kühlfalle (-198°C). Der

dann verbleibende Feststoff ist weiß (AgCl); Reaktionsprodukte mit nennenswertem Dampfdruck sind in der Kühlfalle kondensiert. Das darin vorliegende bei Raumtemperatur fest-flüssige Gemisch zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum zahlreiche Signale; die hervorstechenden (ca. 70 % Anteil) liegen bei 41,66 und 43,12 ppm (Multipletts; gleiche Flächen). Das Massenspektrum zeigt als Signal mit den größten m/e -Werten 501/503 (Verhältnis 2:1). Diese Indizien sprechen für die Bildung von 1-Chlor-2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrol.

Umsetzung von 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylmercapto)-pyrrol mit PbO_2

In einem 250-ml-Schlenkgefäß mit Schwanzhahn werden unter getrocknetem, O_2 -freiem Stickstoff 2 g tetrasubstituiertes Pyrrol (4,3 mmol) in 120 ml getrocknetem Benzol und 21 g (82 mmol) PbO_2 sowie 9 g geglähtes Na_2SO_4 (6,3 mmol) zusammengegeben und unter Rühren mit einem Magnetrührstab 72 h am Rückfluß erhitzt. Unter sorgfältigem Luftausschluß wird mit Hilfe einer Umkehrfritte die orangegelbe Lösung abfiltriert und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand zeigt das typische ESR-Signal des Pyrrolyl-Radikals sowie im IR-Spektrum neben viel unumgesetztem Ausgangsprodukt die Banden des Bipyrrrolys (zwischen 900 und 1000 cm^{-1}).

Umsetzung von 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylmercapto)-pyrrol mit Nickelperoxid

Im 5 mm-Quarz-Probenröhrchen werden 0,1 g tetrasubstituiertes Pyrrol zusammen mit je ca. 0,2 g Nickelperoxid und geglühtem Na_2SO_4 vorgelegt und nach gründlichem Evakuieren ca. 1,5 ml C_6F_6 aufkondensiert. Man schmilzt das Röhrchen im Vakuum ab und erhitzt ca. 44 h auf 100°C . Durch Zentrifugieren und Schwenken des Röhrchens kann der Festkörper weitgehend von der überstehenden gelben Flüssigkeit innerhalb des Röhrchens getrennt werden. Letztere liefert ein kräftiges ESR-Signal (Pyrrolyl-Radikal).

3.5. Chlorierungen CF_3S -substituierter Pyrrole

4-Chlor-2,3,5-tris(trifluormethylmercapto)pyrrol (21)¹⁾

In einem 50 ml-Zweihalskolben ausgestattet mit Magnetrührstab und Dimroth-Kühler (H_2O) mit Trockenrohr (CaCl_2) werden 15 g 2,3,5-Tris(trifluormethylmercapto)pyrrol (41 mmol) mit 1,5 g Silicagel (WOELM 0,1-0,063 mm) vorgelegt und auf ca. 110°C erhitzt. Binnen einer halben Stunde werden 8 g SO_2Cl_2 (59 mmol) unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach 2 h bei der angegebenen Temperatur werden noch einmal die gleichen Mengen an Silicagel und SO_2Cl_2 zugesetzt. Das gleiche geschieht abermals nach weiteren 3 1/2 h. Anschließend wird noch 16 h

bei 110°C nachgerührt, das Reaktionsgemisch in Wasser geschüttet und mehrmals mit Pentan extrahiert. Nach Entfernen des Pentans im Vakuum verbleibt ein schwerflüchtiger Rückstand, der im wesentlichen aus dem gewünschten Produkt und einem Rest an unumgesetzter Ausgangsverbindung besteht. Da die Destillation über eine Fischer-Spaltrohrkolonne HMS 300 keine ausreichende Reinigung erbringt, wird das Gemisch gaschromatographisch aufgetrennt (Perkin-Elmer-Gaschromatograph F21; Trägermaterial C22 - Firebrick, stationäre Phase: Silicongummi SE 52 (10 %), Trägergas: Helium (100 ml/min), Temperatur 150°C).
Sdp.: ca. 120°C¹⁾ Ausbeute: 12,3 g (75 % d.Th.)

$C_7HClF_9NS_3$ (401,72)

Elementaranalyse, ^{19}F - und ^1H -Spektrum, Massenspektrum und IR-Spektrum vgl. 11.

5-Chlor-2,3,4-tris(trifluormethylmercapto)pyrrol (22)

Die Reaktionsapparatur entspricht der, die bei der Darstellung von 21 verwendet wurde. 8,9 g 27 (24 mmol) werden zusammen mit 1 g Silicagel vorgelegt. 5,5 g SO_2Cl_2 (41 mmol) werden bei 60°C zugetropft. Nach 48 h werden abermals 1 g Silicagel und 1,6 g SO_2Cl_2 (12 mmol) zugesetzt. Nach insgesamt 72 h Reaktionsdauer wird abgekühlt und wie bei 21 beschrieben aufgearbeitet. Ein Massenspektrum des Rohproduktes zeigt

100 % Umsatz an. Einmaliges Umkondensieren im Hochvakuum liefert eine farblose Substanz, die knapp oberhalb Raumtemperatur erstarrt.

Smp.: ca. 30°C

Ausbeute: 8,75 g (90 % d.Th.)

$C_7HClF_9NS_3$ (401,72)

^{19}F -NMR:

$\delta(CF_3S) = 42,91 \text{ ppm (q)}$

$J(F,F) = 1,75 \text{ Hz}$

$\delta(CF_3S) = 43,32 \text{ ppm (sept)}$

$\delta(CF_3S) = 43,51 \text{ ppm (q)}$

^1H -NMR:

$\delta(NH) = 9,30 \text{ ppm (s,br)}$

Massenspektrum:

m/e	28	32	45	62	69	70	71	79	94	100
%	14	3	3	3	18	3	3	10	3	11

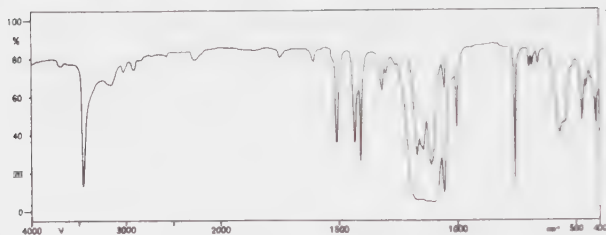
m/e	103	105	130	132	135	167	169	194	196	201
%	8	3	4	3	3	7	6	11	5	6

m/e	243	263	265	296	298	305	307	312	313	315
%	4	17	8	3	3	11	5	4	10	5

m/e	332	333	334	335	336	367	401	402	403	404
%	7,7	7	35	3	4	4	100	11	46	5

m/e	405
%	5

IR-Spektrum:



3685 (vw, br), 3455 (s), 3160 (w, br), 3022 (vw), 2918 (vw), 2270 (vw, br), 1750 (vw, br), 1608 (w), 1509 (m), 1431 (m), 1408 (s), 1317 (m), 1299 (w), 1260 (w), 1170 (vs), 1152 (vs, sh), 1142 (vs), 1111 (vs), 1054 (s), 1002 (m), 758 (s), 694 (w), 681 (w), 669 (w), 590 (m, sh), 568 (m), 550 (m, sh), 542 (m, sh), 472 (m), 454 (m), 435 (w), 415 (m) cm^{-1} .

4-Chlor-1-methyl-2,3,5-tris(trifluormethylmercapto)-pyrrol (23)

5-Chlor-1-methyl-2,3,4-tris(trifluormethylmercapto)-pyrrol (24)

In einem 25 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührstab und Dimroth-Kühler (H_2O) mit Trockenrohr (CaCl_2) werden 6,31 g 2 (17 mmol) vorgelegt, 3 g SO_2Cl_2 (22 mmol) und drei Tropfen $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zugesetzt und unter kräftigem Rühren auf 40°C erwärmt. Nach 24 und 48 h werden jeweils noch einmal die gleichen Mengen an SO_2Cl_2 und

$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zugegeben; danach wird die Temperatur auf 50°C gesteigert. Nach insgesamt 72 h Reaktionszeit wird das Gemisch in ca. 100 ml H_2O gegeben, mit Na_2CO_3 neutralisiert und dreimal mit je 100 ml n-Pentan extrahiert. Nach Trocknen und Abziehen des Pentans im schwachen Vakuum wird der schwerflüchtige braune Rückstand bei 10^{-3} Torr an der Vakuumlinie umkondensiert. Die erhaltenen klare gelbe Flüssigkeit wird gaschromatographisch aufgetrennt (Bedingungen: vgl. 21). Es resultieren zwei Produkte.

a) 1,5 g 23 (21,8 % d. Th.) $\text{C}_8\text{H}_3\text{ClF}_9\text{NS}_3$ (415,75)

ber.: C 23,11 H 0,73 Cl 8,53 N 3,37 S 23,14

Gef.: C 22,65 H 0,81 Cl 8,11 N 3,72 S 23,21

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42,45 \text{ ppm (q)}$

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42,94 \text{ ppm (s)}$

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43,63 \text{ ppm (q)}$

$J(\text{F},\text{F}) = 1,75 \text{ Hz}$

^1H -NMR: $\delta(\text{CH}_3) = 4,21 \text{ ppm (s)}$

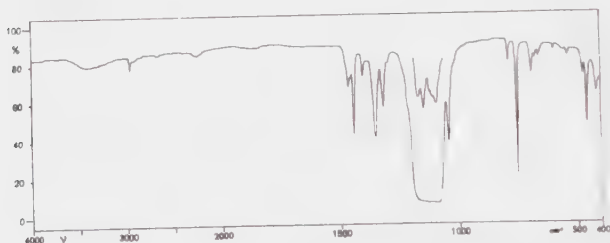
Massenspektrum:

m/e	28	32	33	36	45	46	51	63	64	68
%	8	6	4	5	6	5	6	4	4	3

m/e	69	70	72	73	76	79	81	82	85	88
%	45	4	5	4	7	9	4	9	4	3

m/e	91	94	97	100	101	102	103	105	132	135
%	3	6	3	23	3	5	18	7	6	26
m/e	137	142	144	145	146	169	176	178	208	209
%	10	6	6	6	3	7	7	3	25	3
m/e	210	245	273	277	278	279	305	307	327	330
%	11	5	3	23	3	10	24	11	6	3
m/e	346	347	348	349	350	415	416	417	418	419
%	100	11	48	5	5	86	10	38	4	4

IR-Spektrum:



2958 (w), 1462 (m), 1441 (s), 1402 (m), 1350 (s),
 1318 (m), 1295 (w, sh), 1170 (vs), 1148 (vs), 1110 (vs),
 1094 (vs), 1041 (s), 788 (w), 753 (s), 690 (m),
 678 (w), 660 (w), 596 (vw), 554 (vw, br), 539 (w),
 474 (m), 459 (s), 418 (m) cm^{-1} .

b) 0,4 g 24 (5,8 % d. Th.) $\text{C}_8\text{H}_3\text{ClF}_9\text{NS}_3$ (415,75)

Ber.: C 23,11 H 0,73 Cl 8,53 N 3,37 S 23,41

Gef.: C 22,91 H 1,01 Cl 8,11 N 3,38 S 23,39

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43,29 \text{ ppm (m)}$

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43,51 \text{ ppm (m)}$

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43,72 \text{ ppm (m)}$

^1H -NMR: $\delta(\text{CH}_3) = 4,20 \text{ ppm (s)}$

Massenspektrum:

m/e	28	32	44	45	69	70	76	78	79	81
%	22	5	3	3	25	8	12	3	22	8

m/e	82	85	88	94	97	100	103	105	132	135
%	3	3	11	6	4	21	18	7	4	6

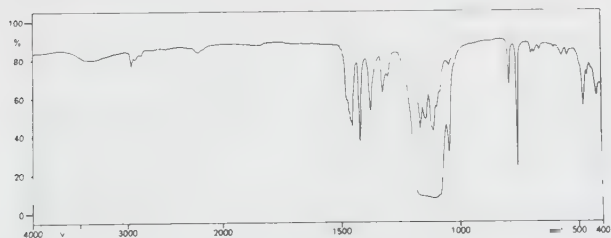
m/e	138	144	145	167	169	198	201	208	210	242
%	3	3	3	16	14	3	16	15	7	3

m/e	262	273	276	277	278	279	305	306	307	327
%	4	3	5	32	5	14	35	3	16	13

m/e	329	346	347	348	349	350	415	416	417	418
%	12	100	10	46	5	5	60	7	28	3

m/e	419
%	3

IR-Spektrum:



2960 W), 2920 (w), 2855 (vw), 2260 (vw,br), 1472 (m,sh), 1464 (m,sh), 1457 (m,sh), 1451 (m), 1420 (s), 1375 (m), 1321 (m), 1300 (w), 1168 (vs), 1144 (vs), 1111 (vs), 1097 (vs), 1082 (vs,sh), 1046 (s), 789 (m), 755(s), 691 (vw), 681 (vw), 658 (vw), 599 (vw), 564 (w), 540 (w), 475 (m), 458 (m), 420 (m) cm^{-1} .

2-Chlor-1-methyl-3,5-bis(trifluormethylmercapto)pyrrol 25
2,5-Dichlor-1-methyl-2,5-bis(trifluormethylmercapto)-
pyrrol (26)

Die verwendete Reaktionsapparatur ist identisch mit der, die bei der Darstellung von 21 Verwendung findet. 11,7 g 1-Methyl-2,4-bis(trifluormethylmercapto)pyrrol (42 mmol) werden vorgelegt und 6 g SO_2Cl_2 (44 mmol) sowie 0,5 g $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zugesetzt. Unter kräftigem Rühren wird auf ca. 55°C erhitzt und 72 h bei dieser Temperatur belassen. Nach dieser Zeit werden abermals 3 g SO_2Cl_2 (22 mmol) und 0,5 g $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zugesetzt. Man läßt dann noch einmal 24 h bei der angegebenen Temperatur rühren und arbeitet wie bei 23 und 24 beschrieben auf. Die durch Umkondensieren erhaltene hellgelbe Flüssigkeit wird gaschromatographisch aufgetrennt. Die hierbei angewendeten Bedingungen sind mit denen, die bei 21 ausgeführt wurden, identisch; lediglich die Temperatur wird auf 145°C erniedrigt. Man erhält im wesentlichen zwei Substanzen:

a) 7,5 g 25 (57 % d. Th.) $C_7H_4ClF_6NS_2$ (315,69)

Ber.: C 26,63 H 1,28 Cl 11,23 N 4,44 S 20,31

Gef.: C 26,95 H 1,65 Cl 11,25 N 4,57 S 20,57

^{19}F -NMR: $\delta(CF_3S) = 45,12 \text{ ppm (s)}$

$\delta(CF_3S) = 45,54 \text{ ppm (s)}$

^1H -NMR: $\delta(CH_3) = 3,97 \text{ ppm (s)}$

$\delta(4-H) = 6,97 \text{ ppm (s)}$

Massenspektrum:

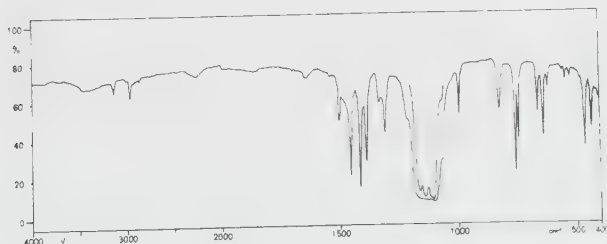
m/e	42	45	57	66	69	70	72	77	79	81
%	15	4	5	3	31	6	3	5	9	4

m/e	94	100	101	102	103	136	142	146	155	162
%	3	7	46	3	6	3	4	4	3	6

m/e	164	169	176	177	178	179	205	206	207	246
%	3	14	5	23	4	9	47	3	18	100

m/e	247	248	249	250	296	315	316	317
%	9	42	4	3	3	61	6	23

IR-Spektrum:



3135 (w), 2963 (w), 2860 (vw), 2260 (vw,br), 1635 (vw,br), 1539 (vw), 1500 (m), 1465 (m,sh), 1454 (s), 1414 (s), 1388 (s), 1331 (m), 1309 (m), 1162 (vs), 1142 (vs), 1115 (vs,sh), 1108 (vs), 1069 (s,sh), 993 (m), 822 (m), 758 (s), 742 (m), 661 (m), 639 (m), 618 (w), 558 (vw), 541 (w), 522 (w), 462 (s), 435 (m) cm^{-1} .

b) 2,5 g 26 (17 % d. Th.) $\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_2\text{F}_6\text{NS}_2$ (350,14)

Ber.: C 24,01 H 0,86 Cl 20,25 N 4,00 S 18,32

Gef.: C 23,71 H 0,63 Cl 20,08 N 3,77 S 18,48

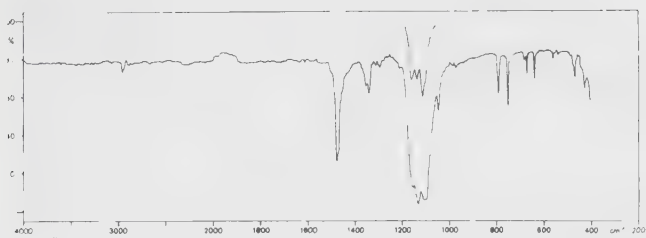
^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 44,07 \text{ ppm (s)}$

^1H -NMR: $\delta(\text{CH}_3) = 3,99 \text{ ppm (s)}$

Massenspektrum:

m/e	49	68	69	70	76	78	79	81	82	85
%	3	5	23	9	19	5	10	4	3	3
m/e	91	94	97	100	103	105	117	135	138	169
%	5	5	3	13	22	7	100	18	7	3
m/e	176	196	198	210	211	212	213	214	215	239
%	4	7	6	5	31	6	22	3	5	3
m/e	261	263	280	281	282	283	284	349	350	351
%	6	4	65	5	45	4	10	41	4	29
m/e	352	353								
%	3	8								

IR-Spektrum:



2950 (w), 2935 (w,sh), 1479 (s), 1469 (s,sh), 1353 (m),
1340 (m), 1310 (vw), 1291 (vw), 1211 (vw), 1161 (vs),
1139 (vs), 1118 (vs), 1105 (vs,sh), 1048 (m), 971 (vw),
791 (m), 751 (m), 683 (w), 671 (m), 639 (m), 561 (w),
539 (vw), 470 (m), 445 (w, sh), 430 (m), 404 (m) cm^{-1} .

3.6. Umlagerungen CF_3S -substituierter Pyrrole

2,3,4-tris(trifluormethylmercapto)pyrrol (27) (vgl. ³⁾).

In einem 100 ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Intensivkühler (-30°C), mit Trockenrohr (CaCl_2) und Gas-einleitungsrohr werden 38,1 g 2,4-bis(trifluormethylmercapto)pyrrol (143 mmol) vorgelegt und 3 g $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zugesetzt. Man kondensiert 23 g CF_3SCl (168 mmol) bei -30°C unter kräftigem Rühren ein und läßt binnen 1 h auf Raumtemperatur aufwärmen. Nach weiteren 40 h Reaktionsdauer gießt man das Reaktionsgemisch auf zerstobenes Eis, neutralisiert mit Na_2CO_3 und extrahiert dreimal mit je 200 ml Pentan. Nach Trocknung der or-

ganischen Phase über MgSO_4 wird das Pentan im schwachen Vakuum entfernt, der schwerflüchtige Rückstand unter möglichst geringer Wärmeaufwendung umkondensiert und anschließend über eine Fischer-Spaltrohrkolonne HMS 300 destilliert. Bei $102,5^\circ\text{C}/30$ Torr fallen 31,1 g 2,3,5-tris(trifluormethylmercapto)pyrrol (61,2 % bezogen auf das 2,4-disubstituierte Ausgangsprodukt) an. Das 2,3,4-Isomere verbleibt im Sumpf der Destillation und wird gaschromatographisch aufgetrennt (Perkin-Elmer-Gaschromatograph; Trägermaterial: C22-Firebrick 42-60 mesh; stationäre Phase: Silikon-gummi SE 52 (10 %); Trägergas: Helium, 100 ml/min.; Temperatur 170°C). Es resultiert eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 2,75 g (5,2 % d.Th.)

$\text{C}_7\text{H}_2\text{F}_9\text{NS}_2$ (367,3)

Ber.:	C	22,89	H	0,55
Gef.:	C	22,46	H	0,63

^{19}F -NMR:	$\delta(\text{CF}_3\text{S})$	=	43,49 ppm (q)
	$\delta(\text{CF}_3\text{S})$	=	43,84 ppm (m)
	$\delta(\text{CF}_3\text{S})$	=	45,00 ppm (q)
	$J(\text{F},\text{F})$	=	1,77 Hz
^1H -NMR:	$\delta(5\text{-H})$	=	7,54 ppm (d)
	$\delta(\text{N-H})$	=	9,1 ppm (br)

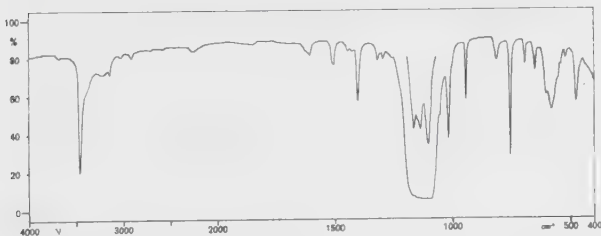
$$J(H,H) = 4,5 \text{ Hz}$$

Massenspektrum:

m/e	28	32	45	69	87	96	100	160	229	231
%	44	10	7	19	3	5	6	18	23	3

m/e	234	279	298	299	300	367	368	369
%	4	8	57	5	7	100	11	13

IR-Spektrum:



3461 (s), 3220 (w,br), 3140 (w), 3030(vw,br), 2910 (vw), 2270 (vw,br), 1610 (vw,br), 1508 (w), 1449 (vw), 1428 (vw), 1404 (m), 1320 (w), 1298 (w), 1260(w,sh), 1167 (vs), 1148 (vs, sh), 1138 (vs), 1105 (vs), 1058 (m,sh), 1019 (s), 942 (m), 812 (w), 756 (s), 691 (w), 649 (w), 605 (m,sh), 581 (m,br), 555 (m,sh), 540 (w), 520 (w), 478 (w) cm^{-1} .

3,4-bis(trifluormethylmercapto)pyrrol (28) (vgl.³⁾)

Die Reaktionsapparatur entspricht der des Präparates 27. 33,7 g 2,4-bis(trifluormethylmercapto)pyrrol (126 mmol) werden mit 21 g CF_3SCl (154 mmol) unter

Katalyse von 5 g $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Aufarbeiten nach 48 h in der angegebenen Art und Weise liefert gaschromatographisch (Bedingungen vgl. 27) aus dem Rückstand das 3,4-disubstituierte Pyrrol.

$\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_6\text{NS}_2$ (267,22)

Ber.: C 26,97 H 1,13 N 5,24 S 24,00

Gef.: C 27,16 H 1,27 N 5,10 S 24,13

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 45,44 \text{ ppm (s)}$

^1H -NMR: $\delta(\text{NH}) = 8,80 \text{ ppm (breite Absorption)}$
 $\delta(2-,5-\text{H}) = 7,20 \text{ ppm (d)}$
 $J(\text{H},\text{H}) = 2,90 \text{ Hz}$

Massenspektrum:

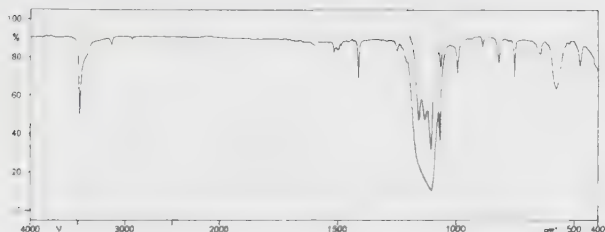
m/e	28	29	31	32	41	45	57	58	69	70
%	22	6	12	8	4	11	6	3	26	5

m/e	71	77	85	89	101	102	128	129	130	131
%	3	6	3	3	12	12	3	43	3	4

m/e	147	154	171	179	198	199	200	248	267	268
%	5	13	3	7	51	4	5	4	100	8

m/e	269
%	8

IR-Spektrum:



3480 (s), 3125 (w), 2925 (vw), 1600 (vw,br), 1518 (w),
1500 (w,br), 1412 (m), 1250 (w), 1211 (m,sh), 1160 (vs),
1132 (vs), 1109 (vs), 1069 (s), 995 (m), 890 (w), 820
(m), 752 (m), 655 (w,sh), 645 (w), 575 (m,br), 522 (vw),
478 (m) cm^{-1} .

3,3',5,5'-tetrakis(trifluormethylmercapto)-2,2'-bi-
pyrrolyl (28) (vgl. ³⁾)

Beim Umkondensieren des schwerflüchtigen Rückstandes
aus 28 sublimiert ein gelber Feststoff, der durch
wiederholte Sublimation bzw. Umkristallisation aus
n-Pentan gereinigt wird: farblose bis schwachgelbe
Kristalle.

Smp.: 117°C

Ausbeute: 0,3 g (0,9 % d.Th.)

$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{F}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$ (532,42)

Ber.: C 27,07 N 5,26

Gef.: C 27,11 N 4,78

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 44,52 \text{ ppm (s)}$

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 44,63 \text{ ppm (s)}$

^1H -NMR. (in CDCl_3): $\delta(\text{NH}) = 10,55 \text{ ppm (breit)}$

$\delta(5-,5'\text{-H}) = 7,08 \text{ ppm (d)}$

$J(\text{H},\text{H}) = 3,50 \text{ Hz}$

Massenspektrum:

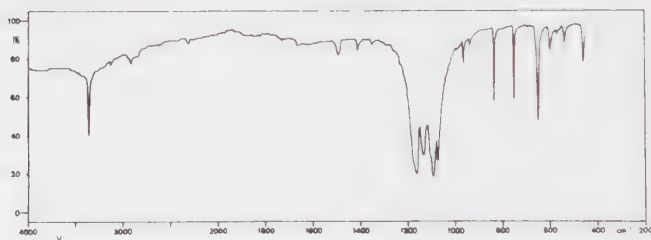
m/e	45	69	100	101	102	103	192	223	224	255
%	4	17	3	44	5	4	3	4	7	5

m/e	256	257	273	293	305	324	325	326	327	362
%	15	3	5	11	6	4	47	10	9	6

m/e	374	393	394	395	396	412	443	463	464	465
%	4	9	24	5	4	8	6	76	12	14

m/e	513	532	533	534	535
%	3	100	17	19	3

IR-Spektrum:



3361 (s), 3122 (w), 2918 (w), 2310(vw), 1491 (w),
1409 (w), 1350 (vw), 1162 (vs), 1135 (vs), 1105 (vs,sh),
1092 (vs), 1072 (vs), 962 (w), 935 (vw), 834 (m),

750 (m), 649 (s), 598 (w), 569 (vw), 538 (w), 459 (w)
 cm^{-1} .

3.7. Selenophen-Derivate

2-Trifluormethylmercapto-selenophen (30)

In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Intensivkühler (-40°C) mit Trockenrohr (CaCl_2), KPG-Rührer und Gas-einleitungsrohr werden 5,2 g Selenophen (40 mmol) in 30 ml Methylenchlorid vorgelegt. Aus einer kleinen Pipette werden 8 Tropfen SnCl_4 zugesetzt, und das Ge-misch wird anschließend schnell auf -50°C gekühlt. Un-ter kräftigem Rühren werden innerhalb 10 min 22,5 g CF_3SCl (165 mmol) einkondensiert und binnen 4 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird so-dann auf zerstoßenes Eis geschüttet, mit Na_2CO_3 neu-tralisiert und die wäßrige Phase nach Abtrennung noch zweimal mit je 100 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinig-ten organischen Phasen werden sorgfältig über MgSO_4 getrocknet, das Methylenchlorid im schwachen Vakuum entfernt und der schwerflüchtige Rückstand im Hoch-vakuum ohne zusätzliche Wärmeaufwendung in eine Kühl-falle kondensiert. Das auf diese Weise erhaltene Pro-duktgemisch wird gaschromatographisch aufgetrennt (Perkin-Elmer Gaschromatograph; Trägermaterial C22-Firebrick 42-60 mesh; stationäre Phase Silikongummi SE 52 (10 %); Trägergas Helium, 100 ml/min, Tempera-

tur: 125°C). Nach zweimaliger Trennung liegt das Produkt rein vor. Es handelt sich um eine farblose Flüssigkeit, die geringe Lichtempfindlichkeit aufweist (Dunkelfärbung).

Sdp.: 157°C

Ausbeute: 2,8 g (31 % d. Th.)

$C_5H_3F_3SSe$ (231,10)

Ber.: C 25,99 H 1,31

Gef.: C 27,39 H 1,50

^{19}F -NMR: $\delta(CF_3S) = 46,43$ ppm (s)

^1H -NMR (in $CDCl_3$):

$\delta(4-H) = 7,24$ ppm (d von d)

$\delta(3-H) = 7,50$ ppm (d von d)

$\delta(5-H) = 8,25$ ppm (d von d)

$J_{3,4} = 3,8$ Hz

$J_{3,5} = 1,3$ Hz

$J_{4,5} = 5,9$ Hz

Dampfdruckkurve:

p Torr	15	23	39	52	82	128	167	220
t °C	52	60	70	77	88	99	106	115

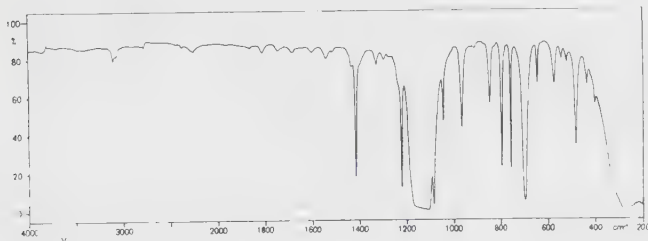
p Torr	296	398	756
t °C	123	132	157

Die gemessenen Werte werden durch die Gleichung

$$\ln p = 18,26 - \frac{5013,12}{T}$$

wiedergegeben. Die Verdampfungswärme beträgt 41,68 kJ/mol, der extrapolierte Siedepunkt 158,2°C. Die Trouton-Konstante berechnet sich zu 96,63 J/mol·K.

IR-Spektrum:



3100 (w), 3070 (vw, sh), 2778 (vw), 2370 (vw), 2255 (vw, br), 1811 (vw), 1745 (vw, br), 1685 (vw), 1602 (vw), 1538 (vw), 1512 (vw), 1431 (w), 1418 (s), 1395 (w, sh), 1327 (w), 1295 (w), 1221 (s), 1165 (vs, br), 1135 (vs, br), 1109 (vs, br), 1086 (vs), 1044 (m), 966 (m), 910 (vw), 846 (m), 825 (vw), 797 (s), 758 (s), 698 (vs), 642 (m), 572 (m), 541 (w), 519 (w), 481 (s), 436 (m), 401 (m) cm⁻¹.

2,5-Bis(trifluormethylmercapto)selenophen (31)

Die Apparatur entspricht der des Präparats 30. 2,4 g (10 mmol) 30 werden zusammen mit 0,1 g CF₃SO₃H bei -40°C vorgelegt und 8 g CF₃SCl (59 mmol) aufkondensiert. Man läßt binnen 8 h auf Raumtemperatur aufwärmen und rührt noch 40 h nach. Durch Abschalten der Kühlung läßt man überschüssiges CF₃SCl entweichen und

arbeitet auf wie bei 30 beschrieben. Die gaschromatographische Trennung (Bedingungen vgl. 30) liefert eine farblose Flüssigkeit.

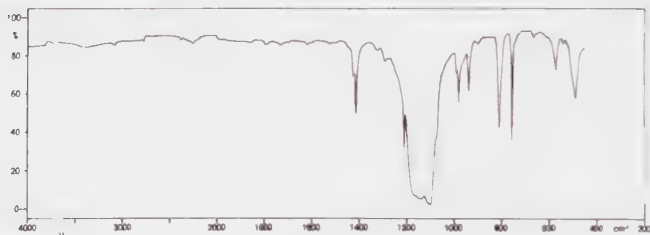
Ausbeute: 1,4 g (40 % d. Th.)

$C_6H_2F_6S_2Se$ (331,16)

^{19}F -NMR: $\delta(CF_3S) = 45,35$ ppm

^1H -NMR: $\delta(3-, 4-H) = 7,52$ ppm

IR-Spektrum:



3083 (vw), 2778 (vw), 2381 (vw), 2270 (vw, br), 1790 (vw, br), 1730 (vw, br), 1618 (vw), 1421 (m), 1411 (m), 1325 (w, br), 1290 (w, br), 1210 (s), 1171 (vs, br), 1142 (vs, br), 1104 (vs, br), 1075 (s, sh), 990 (m), 981 (m), 940 (m), 898 (vw), 810 (s), 758 (s), 668 (vw), 571 (m), 540 (vw), 525 (vw), 489 (m, br) cm^{-1} .

3.8. Weitere Reaktionen an Heterocyclen

2,5-Bis(chlordifluormethylsulfonyl)thiophen (32)

In einem 100-ml-Zweihalskolben mit Dimroth-Kühler (H_2O)

mit Trockenrohr (CaCl_2) und Tropftrichter sowie Magnetührstab werden 4 g 2,5-Bis(chlordifluormethylmercapto)thiophen (13 mmol) in 25 ml Eisessig vorgelegt. 7,5 g 30 %iges H_2O_2 (67 mmol) werden im Gemisch mit 5 ml Eisessig binnen 1 h bei 80°C zugetropft. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und weitere 10 h gerührt. Dann setzt man 10,5 g Acetanhydrid (101 mmol) zu, um entstandenes Wasser zu binden. Nachdem abermals auf 80°C erhitzt wurde, werden 11,3 g 30 %iges H_2O_2 (100 mmol) binnen 1 h zugetropft. 2 h wird bei 90°C , weitere 7 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Während dieser Zeit fällt bereits weißer Feststoff aus, dessen Menge sich beim anschließenden Eintragen des Gemisches in Eiswasser noch vergrößert. Die Substanz wird im Wasserstrahlvakuum abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Farblose, verfilzte Kristallnadeln.

Smp.: 96°C

Ausbeute: 2,7 g (56 % d. Th.)

$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{F}_4\text{O}_4\text{S}_3$ (381,17)

Ber.:	C	18,91	H	0,53	S	25,24	Cl	18,60
-------	---	-------	---	------	---	-------	----	-------

Gef.:	C	19,27	H	0,49	S	25,69	Cl	18,75
-------	---	-------	---	------	---	-------	----	-------

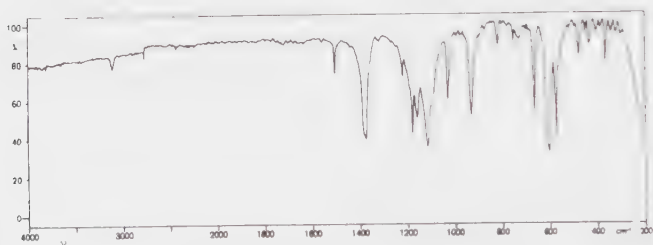
^{19}F -NMR: $\delta(\text{CClF}_2\text{SO}_2) = 58,56 \text{ ppm (s)}$

^1H -NMR: $\delta(3-,4-\text{H}) = 8,15 \text{ ppm (s)}$

Massenspektrum:

m/e	25	26	27	28	29	37	38	39	41	45
%	3	18	3	9	3	6	26	4	6	8
m/e	49	50	51	52	53	54	57	69	70	80
%	4	15	14	75	4	4	22	52	17	13
m/e	81	82	83	85	86	87	98	114	130	146
%	22	55	4	53	5	16	21	7	12	27
m/e	148	279	281	295	296	297	298	299	380	382
%	3	7	4	100	8	47	4	5	2	1

IR-Spektrum:



3118 (m), 1504 (m), 1380 (s, sh), 1374 (s), 1325 (w, sh), 1318 (w), 1220 (m), 1190 (m, sh), 1180 (s), 1159 (s), 1115 (vs, br), 1095 (m, sh), 1030 (m), 992 (w), 975 (w), 930 (s), 900 (w, sh), 872 (vw), 819 (w), 800 (vw), 780 (vw), 752 (w), 728 (w, br), 699 (vw), 682 (vw), 665 (s), 610 (vs, sh), 601 (vs), 571 (s), 518 (vw), 491 (vw), 475 (w), 450 (w), 432 (w), 429 (w), 402 (vw, br), 385 (vw), 381 (vw), 366 (m), 340 (vw), 320 (vw), 302 (w) cm^{-1} .

3,5-Bis(trifluormethylmercapto)pyridin (33)[†]

Bei der Darstellung von 3-Trifluormethylmercapto-pyridin aus Pyridin/LiAlH₄ und CF₃SCl nach Niemann³⁾ wird im Zuge der Destillation über eine Fischer-Spaltrohrkolonne HMS 300 eine Fraktion isoliert, die höher siedet als das monosubstituierte Produkt. Es handelt sich dabei um eine farblose Flüssigkeit.

Sdp₂₂: 58°C

Ausbeute: 0,9 g (1% d. Th.)

(bez. auf CF₃SCl)

C₇H₃F₆NS₂ (279,23)

¹⁹F-NMR:

δ(CF₃S) = 42,55 ppm (s)

¹H-NMR:

δ(4-H) = 8,32 ppm (m)

δ(2-, 6-H) = 8,94 ppm (d)

J(2-, 6-H; 4-H) = 2 Hz

Massenspektrum:

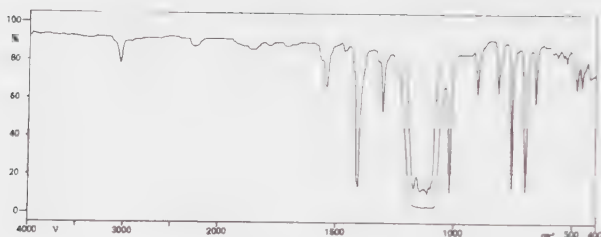
m/e	37	38	39	50	57	65	69	70	81	82
%	3	8	5	6	7	3	37	10	5	16

m/e	83	109	110	114	116	141	142	143	160	178
%	5	6	6	38	4	38	3	3	13	7

m/e	179	210	260	279	280	281
%	8	13	8	100	10	10

[†]Herrn cand. chem. R. Hitze, Bochum, danke ich für die technische Unterstützung bei diesem Präparat.

IR-Spektrum:



3035 (w), 2250 (vw, br), 1855 (vw, br), 1560 (w, sh),
1540 (m), 1462 (vw), 1407 (s), 1320 (w), 1301 (m),
1235 (m, sh), 1170 (vs), 1142 (vs), 1111 (vs), 1099
(vs), 1019 (s), 899 (m), 811 (m), 800 (w, sh), 756
(s), 698 (s), 652 (m), 580 (vw), 560 (vw), 539 (vw),
522 (w), 480 (m), 459 (m) cm^{-1} .

N,N,N'-Tris(chlordifluormethylmercapto)melamin (34)

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Dimroth-Kühler (-30°C) mit Trockenrohr (CaCl_2) und Tropftrichter werden 6,2 g Melamin (49 mmol) zusammen mit 11,3 g Pyridin (143 mmol) in 145 ml Acetonitril bei 50°C vorgelegt. Unter kräftigem Rühren werden binnen 15 min 22,8 g CClF_2SCl (149 mmol) zugetropft. Ungefähr eine Stunde nach Beendigung der Zugabe hat sich die anfänglich gelbe Lösung braun gefärbt. Man läßt insgesamt 48 h bei $50-60^{\circ}\text{C}$ nachrühren und gießt dann in Eiswasser. Die wäßrige Phase wird von dem sich sofort abscheidenden braunen Öl dekantiert und letzteres

durch erneuten Wasserzusatz zum Kristallisieren gebracht. Der Feststoff wird gründlich in Wasser aufgeschlämmt, um von anhaftendem Pyridin-hydrochlorid zu befreien. Nach Abfiltrieren im Wasserstrahlvakuum, Trocknen im Exsikkator und Umkristallisieren aus CCl_4 erhält man ein weißes Pulver.

Smp. 110-112°C

Ausbeute: 6,5 g (28% d. Th.)

$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{F}_6\text{N}_6\text{S}_3$ (475,67)

Ber.: C 19,19 H 0,64 N 17,67 Cl 22,36

Gef.: C 19,88 H 0,72 N 17,79 Cl 22,58

Ber.: S 20,22

Gef.: S 20,10

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CClF}_2\text{S}) = 37,80 \text{ ppm (s)}$

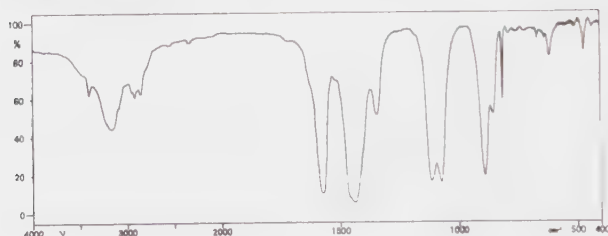
^1H -NMR (in Aceton): $\delta(\text{N-H}) = 8,83 \text{ ppm (s, br)}$

Massenspektrum:

m/e	26	28	36	41	42	43	46	47	48	53
%	3	11	3	5	5	33	21	22	5	6
m/e	63	64	67	68	69	73	74	78	82	85
%	7	4	6	100	5	7	5	4	14	59
m/e	87	91	93	98	99	100	105	109	110	117
%	18	10	31	3	6	10	5	3	4	63
m/e	119	120	121	123	133	135	139	141	144	145
%	28	3	4	6	5	3	3	4	4	16

m/e	146	155	158	159	164	165	171	172	184	186
%	8	3	3	6	7	3	4	3	7	4
m/e	190	199	211	225	226	227	228	236	237	261
%	13	5	3	4	23	3	8	3	4	7
m/e	262	263	271	273	304	324	333	336	354	356
%	4	3	3	6	4	3	5	3	11	5
m/e	359	361	374	383	389	391	394	440	442	444
%	9	7	3	3	22	18	4	21	16	4
m/e	459	461	475	477	479	480	481			
%	8	6	66	71	30	3	5			

IR-Spektrum:



3405 (m), 3170 (s, br), 3090 (m, sh), 2952 (m), 2920 (m), 2860 (m), 2350 (vw), 1620 (m, sh), 1575 (vs, br), 1515 (m, sh), 1440 (vs, br), 1342 (m), 1118 (vs), 1072 (vs), 889 (vs), 851 (s), 811 (m), 782 (vw), 663 (vw), 632 (vw), 611 (w), 469(w) cm^{-1} .

N,N,N'-Tris(dichlorfluormethylmercapto)melamin (35)

Apparatur und Reaktionszeiten entsprechen denen des Präparats 34. Auf 6,2 g Melamin (49 mmol) und 11,8 g

Pyridin (150 mmol) in 150 ml CH_3CN gelangen 25,4 g CCl_2FSCl (151 mmol) zur Anwendung. Nach dem Aufarbeiten und Umkristallisieren analog zu 34 erhält man ein hellgelbes Pulver.

Smp.: 123,5°C

Ausbeute: 6,9 g (26 % d. Th.)

$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_6\text{F}_3\text{N}_6\text{S}_3$ (525,04)

Ber.: C 13,73 H 0,58 N 16,01 S 18,32

Gef.: C 13,96 H 0,57 N 15,93 S 17,85

Ber.: Cl 40,51

Gef.: Cl 40,79

^{19}F -NMR: $\delta (\text{CCl}_2\text{FS}) = 24,57 \text{ ppm}$

^1H -NMR: $\delta (\text{N-H}) = 10,22 \text{ ppm (s, br)}$

Massenspektrum:

m/e	28	31	36	38	41	42	43	46	47	48
%	9	3	13	5	4	4	14	15	16	4
m/e	53	63	64	66	67	68	69	73	74	77
%	5	17	4	3	5	100	7	5	3	3
m/e	78	82	85	87	93	98	99	100	101	103
%	5	3	16	5	23	12	6	8	76	47
m/e	104	105	107	109	110	114	116	117	119	131
%	3	11	5	3	3	3	3	4	3	3
m/e	133	134	135	137	139	141	144	145	146	147
%	46	3	35	7	12	7	6	22	7	4

m/e	151	155	161	170	171	175	186	187	188	196
%	4	3	3	4	6	3	7	3	3	3

m/e	206	211	227	241	242	243	244	257	259	277
%	3	4	3	5	12	3	7	4	3	3

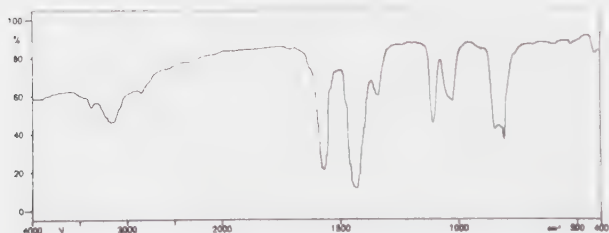
m/e	284	286	289	295	300	349	351	352	365	366
%	9	4	3	3	3	7	6	3	4	3

m/e	367	368	385	387	390	392	415	421	423	425
%	4	3	4	4	3	3	3	5	7	4

m/e	431	433	451	453	469	471	487	489	491	493
%	3	4	3	3	4	3	8	13	9	4

m/e	506	508	522	524	526	528	530
%	3	3	18	36	32	16	4

IR-Spektrum:



3480 (m), 3170 (m, br), 2850 (w), 1620 (w, sh), 1575 (s, sh), 1570 (s), 1556 (s, sh), 1535 (w, sh), 1489 (w, sh), 1472 (w, sh), 1463 (s, sh), 1458 (s, sh), 1448 (vs, sh), 1435 (vs, br), 1418 (vs, sh), 1398 (s, sh), 1385 (m, sh), 1340 (w, br), 1108 (m), 1030 (m, br), 845 (m, br), 820 (m, sh), 809 (s), 760 (vw, sh), 528 (vw) cm^{-1} .

3-(Trifluormethylmercapto-amino)-1,2,4-triazol (36)

In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Intensivkühler (-30°C) mit Trockenrohr (CaCl_2), KPG-Rührer und Gas-einleitungsrohr werden 4,2 g 3-Amino-1,2,4-triazol (50 mmol) mit 3,9 g Pyridin (50mmol) in 50 ml Acetonitril bei Raumtemperatur vorgelegt. 8,1 g CF_3SCl (59 mmol) werden unter kräftigem Rühren einkondensiert, dabei tritt Erwärmung auf. Die vorher fast farblose Flüssigkeit färbt sich gelbbraun; der Feststoff löst sich auf. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt erneut ein Festkörper aus. Man läßt weitere 16 h rühren und erwärmt anschließend 8 h lang auf 50°C . Dann wird mit Eis gekühlt und der ausgefallene Niederschlag im Wasserstrahlvakuum abgesaugt. Zum Entfernen von Pyridin-hydrochlorid wird 2 h lang mit Wasser digeriert und dann abermals abgesaugt. Man trocknet im Exsikator über P_4O_{10} und kristallisiert aus Athanol um. Hellgelbe Kristalle.

Smp.: ca. 180°C (Zers.) Ausbeute: 5 g (54 % d. Th.)



Ber.:	C	19,57	H	1,64	N	30,43	S	17,41
-------	---	-------	---	------	---	-------	---	-------

Gef.:	C	19,49	H	1,83	N	30,79	S	17,26
-------	---	-------	---	------	---	-------	---	-------

Ber.:	F	30,95
-------	---	-------

Gef.:	F	29,77
-------	---	-------

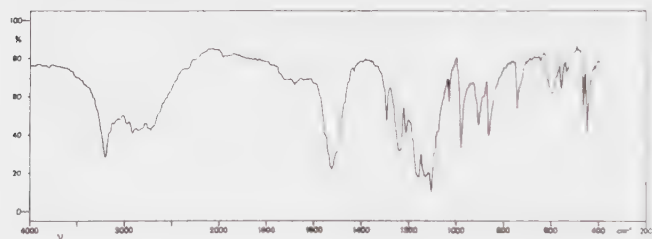
^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 53,51 \text{ ppm (s)}$

$^1\text{H-NMR}$: δ (5-H) = 8,16 ppm (s, br)
 δ (N-H) unbeobachtet

Massenspektrum:

m/e	27	28	29	31	32	33	41	42	43	46
%	17	100	29	3	6	4	5	20	12	9
m/e	47	53	54	57	59	60	63	69	82	83
%	5	6	23	4	6	3	34	6	21	62
m/e	84	85	88	101	115	116	117	184	185	186
%	62	3	7	6	100	5	4	97	6	4

IR-Spektrum:



3200 (s), 3150 (m, sh), 3110 (m), 3055 (m, br), 2970 (m), 2910 (m), 2850 (m, br), 2718 (m), 1678 (w, br), 1522 (s), 1427 (w), 1291 (m), 1238 (m), 1210 (m), 1158 (vs), 1128 (vs), 1105 (vs), 1072 (m, sh), 1029 (m), 979 (s), 905 (m), 882 (w, sh), 860 (m), 830 (w, sh), 741 (m), 641 (vw), 592 (w, br), 555 (w), 530 (w), 462 (m), 446 (m) cm^{-1} .

2,2-Dimethyl-benzo-1,3-dioxolan-4-ol-N-trifluormethyl-
mercapto-methylcarbamate (37)

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Intensivkühler (-30°C) mit Trockenrohr (CaCl_2) und Gaseinleitungsrohr werden 10 g 2,2-Dimethyl-benzo-1,3-dioxolan-4-ol-N-methyl-carbamate (45 mmol) zusammen mit 15 g Pyridin (190 mmol) in 50 ml Dimethylformamid bei 0°C vorgelegt. Unter kräftigem Rühren wird ein Überschuß an CF_3SCl (30 g; 220 mmol) binnen 1 h einkondensiert. Man läßt auf Raumtemperatur aufwärmen und rührt noch 2 h nach. Dann wird auf Eiswasser gegossen und das sich abscheidende Öl in Toluol aufgenommen. Nach Trocknung der organischen Phase über MgSO_4 wird das Toluol bei $30-40^{\circ}\text{C}$ im Hochvakuum entfernt, und der schwerflüchtige, viskose Rückstand zweimal an einer Kurzwegkondensationsapparatur (Fig. 3) gereinigt. Man erhält zwei Fraktionen.

a) 37 (farblose Flüssigkeit)

Ausbeute: 2,3 g (16 % d. Th.)

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{NO}_4\text{S}$ (323,29)

Ber.:	C	44,58	H	3,72
-------	---	-------	---	------

Gef.:	C	44,95	H	4,03
-------	---	-------	---	------

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 51,65 \text{ ppm (s)}$

^1H -NMR: $\delta(\text{Ring-CH}_3) = 1,65 \text{ ppm (s)}$

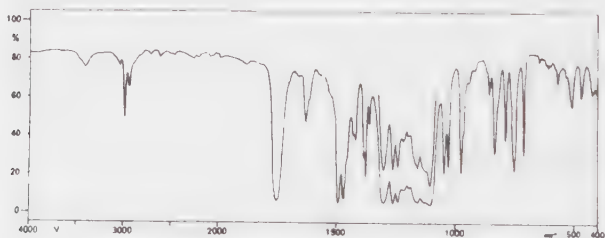
$$\delta(\text{N-CH}_3) = 3,47 \text{ ppm (s)}$$

$$\delta(\text{H}_{\text{arom.}}) = 6,62 \text{ ppm (m)}$$

Massenspektrum:

m/e	27	28	39	40	41	43	50	51	52	53
%	4	5	28	3	20	43	7	54	5	13
m/e	55	56	57	60	61	69	77	79	80	81
%	21	3	3	4	10	6	4	27	3	3
m/e	85	95	96	97	101	107	108	109	110	111
%	3	7	3	9	4	38	7	4	16	4
m/e	123	124	125	126	129	130	137	147	149	150
%	36	3	83	11	3	24	6	8	3	8
m/e	151	152	158	159	160	164	165	166	189	193
%	37	4	92	7	6	3	77	12	3	5
m/e	238	251	266	267	308	309	310	323	324	325
%	6	7	28	3	75	11	5	100	21	9

IR-Spektrum:



3410 (vw), 3050 (w), 2997 (m), 2957 (w), 2951 (w),
 1750 (vs, br), 1631 (m), 1615 (m, sh), 1530 (w, sh),
 1492 (vs), 1471 (vs), 1455 (s, sh), 1430 (m), 1420 (s),

1385 (s), 1379 (s), 1361 (m), 1301 (vs), 1262 (vs),
1242 (vs), 1218 (vs), 1197 (vs), 1159 (vs, br), 1135
(vs, sh), 1108 (vs), 1048 (s), 1030 (s), 975 (s), 965
(m), 945 (w), 920 (vw), 855 (w), 831 (s), 815 (m, sh),
789 (s), 751 (s), 641 (vw), 605 (w), 567 (w), 530 (w,
sh), 508 (m, Br), 468 (w), 420 (w) cm^{-1} .

b) 9,9 g eines Gemischs aus 37 und einem Chlor-Homo-
logen (ca. 40 % Anteil) mit folgenden Daten (aus
Mischung):

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 51,21 \text{ ppm (s)}$

^1H -NMR: $\delta(\text{N-CH}_3) = 3,54 \text{ ppm (s)}$

Massenspektrum: M^+ : $m/e = 357 \text{ u. } 359 \text{ (ca. 3:1)}$

3.9. Harnstoff-Derivate

N-Nonafluorbutylsulfonyl-N'-pentafluorphenyl-harn- stoff (38)

Ein 250-ml-Vierhalskolben wird mit Dimroth-Kühler,
(-20°C), KPG-Festflügel-Rührer und einem 100-ml-Tropf-
trichter (mit Druckausgleich) versehen. Der Tropftrich-
ter verfügt über einen ausreichend langen Vorstoß, so
daß ein Eintropfen in der Nähe der Kolbenmitte ge-
währleistet ist. Das obere Ende des Kühlers wird über
einen PVC-Schlauch mit einer Kühlfalle verbunden (-80°C),
die am anderen Ausgang mit einem großen Trockenrohr

(CaCl_2) versehen ist. Die gesamte Apparatur wird durch den vierten Kolbenschliff ca. eine halbe Stunde lang mit getrocknetem Stickstoff gespült. Dann legt man unter N_2 im Kolben 50 ml, im Tropftrichter 20 ml Toluol (von Na-Draht) vor. 8 g $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCO}$ (25 mmol) werden im Hochvakuum (10^{-3} Torr) in ein spezielles Zerschlaggefäß (Fig. 4) kondensiert und dieses nach dem Abschmelzen schnell unter N_2 auf den Tropftrichter gesetzt. Im Reaktionskolben werden sodann 4,5 g $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$ (25 mmol) ins vorgelegte Toluol gegeben, kurzzeitig ein N_2 -Strom durch die Apparatur geleitet, um Reste Luft zu entfernen, und dann das Zerschlaggefäß durch kurzes Drehen gegen den Glasdorn geöffnet. Das Isocyanat fließt daraufhin ins Toluol; durch mehrmaliges Drehen des Tropftrichters wird optimale Durchmischung erzielt. Unter kräftigem Rühren tropft man nun binnen einer halben Stunde die Isocyanat- zu der Amid-Lösung, wobei u. U. mit einem bereitstehenden Eisbad gekühlt werden muß. Der ausfallende weiße Niederschlag wird nach einigen Stunden des Nachrührens bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum abgesaugt und mehrfach mit kaltem Toluol gewaschen. Eine Umkristallisation ist nicht erforderlich, da bei sorgfältigem Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluß die einzige potentielle Verunreinigung, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCO}$ vermieden wird.

Smp.: 184°C

Ausbeute: 11,8 g (95 % d. Th.)

$C_{11}H_2F_{14}N_2O_3S$ (508,18)

Ber.: C 26,00 N 5,51 S 6,31

Gef.: C 26,12 N 5,58 S 6,25

^{19}F -NMR (in $CCl_3F/DMSO$ 1:1):

$\delta(CF_3) = 81,13$ ppm (m)

$\delta(CF_2) = 111,47$ ppm (m)

$\delta(CF_2) = 121,08$ ppm (m)

$\delta(CF_2) = 126,24$ ppm (m)

$\delta(C_6F_5; o-F) = 145,89$ ppm (d)

$J(F, F) = 20$ Hz

$\delta(C_6F_5; p-F) = 156,91$ ppm (t)

$J(f, F) = 21$ Hz)

$\delta(C_6F_5; m-F) = 164,13$ ppm (m)

Massenspektrum:

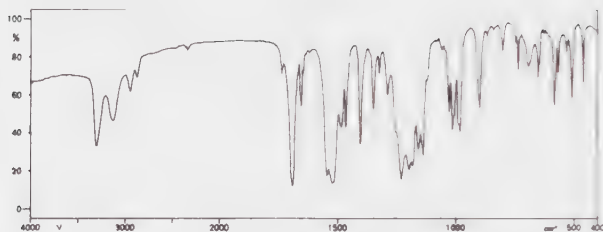
m/e	31	48	64	69	74	80	81	82	90	92
%	20	3	20	100	4	68	4	4	11	7

m/e	93	100	105	106	108	113	117	119	131	132
%	9	14	3	13	4	3	8	12	40	3

m/e	136	137	155	156	162	163	181	182	183	184
%	9	3	17	3	6	4	17	16	94	6

m/e	219	508
%	14	7

IR-Spektrum:



3303 (s, br), 3120 (m, br), 2945 (m), 2875 (m), 2355 (w), 2340 (w), 1738 (m), 1690 (vs), 1652 (m), 1647 (m, sh), 1545 (vs), 1520 (vs, br), 1482 (m), 1465 (m), 1402 (s), 1349 (m), 1322 (m), 1289 (m), 1252 (s, sh), 1230 (vs), 1199 (vs), 1181 (vs), 1159 (s), 1139 (s), 1120 (m, sh), 1058 (w), 1028 (m), 1018 (s), 1008 (m, sh), 988 (m, sh), 981 (s), 900 (m), 867 (w), 839 (vw), 800 (w), 748 (w), 737 (w), 691 (m, br), 665 (w), 651 (m), 648 (m), 628 (w), 581 (m), 566 (m), 530 (w), 509 (m), 461 (m) cm^{-1} .

N-Phenyl-N'-nonafluorbutylsulfonyl-harnstoff (39)

Reaktionsapparatur und -durchführung entsprechen denen des Präparats 38. Auf 8 g $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCO}$ (25 mmol) gelangen äquimolar 2,3 g Anilin zur Anwendung. Der Aufarbeitungsmodus ist ebenfalls identisch mit dem beim perfluorierten Derivat verwendeten. Farblose Kristalle.

Ausbeute: 9,2 g (89 % d. Th.)



^{19}F -NMR (in C_6F_6 /DMSO 1:1):

$$\delta(CF_3) = 80,37 \text{ ppm (t)}$$

$$J(F,F) = 10 \text{ Hz}$$

$$\delta(CF_2) = 110,51 \text{ ppm (t)}$$

$$J(F,F) = 15 \text{ Hz}$$

$$\delta(CF_2) = 120,44 \text{ ppm (m)}$$

$$\delta(CF_2) = 125,32 \text{ ppm (m)}$$

$$J(F,F) = 15 \text{ Hz}$$

^1H -NMR (in $CDCl_3/d_6$ -DMSO 1:1):

$$\delta(C_6H_5) = 6,9-7,7 \text{ ppm (m)}$$

$$\delta(N-H, N'-N) = 9,25 \text{ ppm (br)}$$

Massenspektrum:

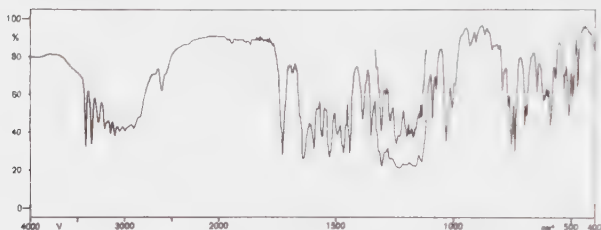
m/e	26	27	38	39	40	41	47	50	51	52
%	3	6	5	18	4	4	3	3	5	4

m/e	54	63	64	65	66	67	69	77	80	91
%	3	6	8	33	24	3	26	6	9	7

m/e	92	93	94	100	119	120	131	219	220	418
%	25	100	9	3	32	11	5	4	3	27

m/e	419
%	4

IR-Spektrum:



3418 (s), 3353 (s), 3280 (m), 3210 (m), 3152 (m), 3108 (m), 3055 (m), 2998 (m), 2900 (m), 2850 (m, sh), 2610 (m), 1950 (w), 1870 (w), 1729 (s), 1690 (m), 1685 (m), 1640 (s), 1610 (m), 1595 (s), 1578 (m), 1560 (s), 1529 (s), 1495 (s), 1475 (s, sh), 1469 (s), 1441 (s), 1388 (m), 1350 (s), 1318 (s), 1308 (vs), 1289 (s), 1269 (vs), 1241 (vs), 1227 (vs, sh), 1199 (vs), 1185 (vs), 1170 (vs), 1145 (vs), 1135 (vs), 1091 (m), 1074 (m), 1031 (s), 1006 (m), 992 (m), 935 (w), 930 (w, sh), 908 (w), 870 (vw), 838 (w), 809 (w), 792 (m), 770 (m), 755 (s), 740 (s), 699 (m), 688 (m), 646 (m), 618 (m), 611 (m), 600 (m), 588 (m), 568 (m), 531 (m), 510 (m), 497 (m), 472 (m) cm^{-1} .

N-Nonafluorbutylsulfonyl-N'-trifluormethyl-harn-
stoff (40)

Wiederum entsprechen Reaktionsapparat und -durchführung denen des Präparats 38. 8 g $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCO}$ werden äquimolar mit 2,9 g CF_3SNH_2 umgesetzt. Aufarbei-

tung analog 38. Farblose Kristalle.

Smp.: 161°C

Ausbeute: 9,8 g (90% d.Th.)

$C_6H_2F_{12}N_2O_3S_2$ (442,20)

Ber.: C 16,30 H 0,46 N 6,33 S 14,50

Gef.: C 16,01 H 0,52 N 6,48 S 14,36

^{19}F -NMR (in C_6F_6 /DMSO 1:1):

$\delta(CF_3S) = 52,11$ ppm (s)

$\delta(CF_3) = 80,74$ ppm (t von t)

J (F,F) = 10 Hz

J (F,F) = 2 Hz

$\delta(CF_2) = 111,22$ ppm (t von m)

J (F,F) = 14 Hz

$\delta(CF_2) = 120,69$ ppm (m)

$\delta(CF_2) = 125,39$ ppm (t von m)

J (F,F) = 14 Hz

^1H -NMR (in d_6 -DMSO):

$\delta(NH) = 8,65$ ppm (s)

$\delta(NH) = 12,70$ ppm (s)

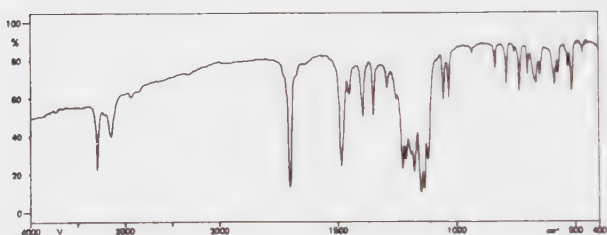
Massenspektrum:

m/e	32	44	46	47	48	64	69	80
%	12	5	6	18	9	13	100	29

m/e	82	96	100	116	117	118	119	124
%	3	4	7	12	100	3	11	6

m/e	131	143	144	219	280	423	442
%	17	18	8	12	3	5	5

IR-Spektrum



3295 (s), 3148 (m), 2940 (w,br), 1702 (vs), 1483 (s),
 1450 (w), 1392 (m), 1350 (m), 1290 (w), 1252 (m),
 1228 (s), 1211 (s), 1195 (s,sh), 1190 (s), 1179 (s),
 1150 (vs), 1135 (vs), 1120 (s), 1054 (m), 1031 (m),
 932 (vw), 835 (w), 788 (w), 758 (vw), 732 (w),
 698 (w), 668 (w,br), 663 (w), 646 (w), 583 (w),
 570 (w), 530 (w), 511 (w), 469 (vw) cm⁻¹.

N-(2-Furoyl)-N'-nonafluorbutylsulfonyl-harnstoff (41) (vgl.¹⁾)

Reaktionsapparatur und-durchführung wie bei Präparat
38 beschrieben. 8 g C₄F₉SO₂NCO (25 mmol) werden äqui-
 molar mit 2,8 g Furancarbonsäureamid umgesetzt. Nach
 Aufarbeiten gemäß 38 erhält man farblose Kristalle.

Smp.: 159-161°C

Ausbeute: 10,2 g (80% d.Th.)

$C_{10}H_5F_9N_2O_5S$ (436,21)

Ber.: C 27,52 H 1,15 N 6,42 S 7,34

Gef.: C 27,91 H 1,20 N 6,55 S 7,33

^{19}F -NMR (in C_6F_6 /DMSO 1:1):

$\delta(CF_3) = 80,78$ ppm (t von t)

J (F,F) = 10 Hz

J (F,F) = 2,5 Hz

$\delta(CF_2) = 111,13$ ppm (t von m)

J (F,F) = 15 Hz

$\delta(CF_2) = 120,89$ ppm (m)

$\delta(CF_2) = 125,59$ ppm (t von m)

J (F,F) = 15 Hz

^1H -NMR (in d_8 -Dioxan): $\delta(4-H) = 6,72$ ppm (d von d)

$\delta(3-H) = 7,51$ ppm (d von d)

$\delta(5-H) = 7,80$ ppm (d von d)

$J_{3,4} = 3,7$ Hz

$J_{4,5} = 1,7$ Hz

$J_{3,5} = 0,7$ Hz

$\delta(N-H) = 10,35$ ppm (s,br)

Massenspektrum:

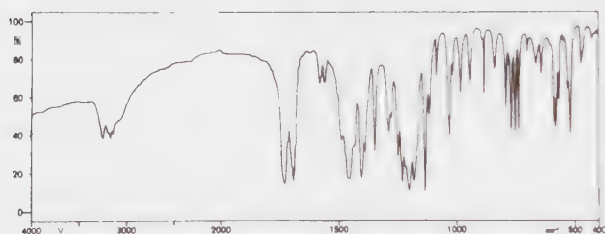
m/e	32	38	39	44	55	57	64	67
%	10	5	19	3	4	3	5	3

m/e	69	80	82	83	90	94	95	96
%	38	24	3	10	4	8	100	6

m/e	100	106	110	111	119	131	137	153
%	4	3	5	11	6	7	6	9

m/e	217	219	436
%	11	6	14

IR-Spektrum:



3252 (m), 3195 (m,sh), 3165 (m), 3140 (m), 3060 (m,sh),
 1730 (vs), 1691 (vs), 1580 (m), 1558 (m), 1488 (m),
 1458 (vs), 1435 (s,sh), 1405 (vs), 1390 (s), 1348 (s),
 1290 (m), 1279 (m), 1249 (s), 1231 (vs), 1215 (s.sh),
 1201 (vs), 1181 (vs), 1135 (vs), 1118 (m) 1084 (m),
 1079 (w), 1030 (m), 1018 (m), 982 (m), 942 (m), 894 (vw),
 883 (m), 839 (m), 791 (m), 770 (m), 752 (m), 738 (m),
 700 (w), 664 (w,br), 641 (m), 602 (vw), 590 (m), 581 (m),
 569 (m), 549 (vw), 531 (m), 520 (m), 474 (w), 469 (w,sh),
 429 (vw,br) cm^{-1} .

N-Cyclohexyl- N'-nonafluorbutylsulfonyl-harnstoff (42)

Zur Reaktionsapparatur und -durchführung vgl. Präpa-

rat 38. 8 g $C_4F_9SO_2NCO$ (25 mmol) werden mit der äquimolaren Menge von 2,5 g Cyclohexylamin zur Reaktion gebracht und wie bei 38 beschrieben aufgearbeitet.
Farblose Kristalle.

Smp.: 153,5°C

Ausbeute: 11,2 g (90% d.Th.)

$C_{11}H_{13}F_9N_2O_3S$ (424,28)

Der.: C 31,14 H 3,09 N 6,60 S 7,56

Gef.: C 31,37 H 3,17 N 6,66 S 7,68

^{19}F -NMR (in C_6F_6 /DMSO 1:1) :

$\delta(CF_3)$ = 80,28 ppm (t)

J (F,F) = 12 Hz

$\delta(CF_2)$ = 110,78 ppm (t)

J (F,F) = 14,5 Hz

$\delta(CF_2)$ = 120,35 ppm (m)

$\delta(CF_2)$ = 125,14 ppm (t von m)

J (F,F) = 14,5 Hz

^1H -NMR (in d_8 -Dioxan):

$\delta(C_6H_{11})$ = 0,8-1,9 ppm (m,br)

$\delta(NH-SO_2R)$ = 5,01 ppm (s,br)

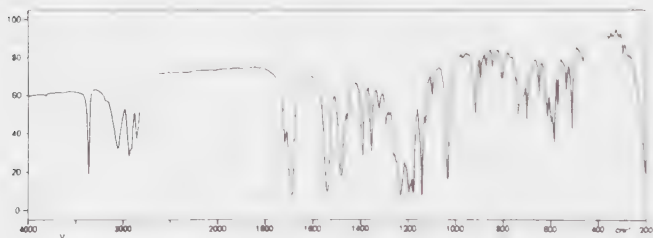
$\delta(NH-C_6H_{11})$ = 6,43 ppm (d)

J (H,H) = 7,0 Hz

Massenspektrum:

m/e	28	39	41	42	43	44	53	54
%	15	8	29	8	32	4	4	11
m/e	56	57	64	67	68	69	70	80
%	100	6	6	18	3	40	4	7
m/e	81	82	83	84	85	98	99	100
%	10	53	41	3	3	26	3	3
m/e	119	126	131	141	219	220	300	343
%	4	10	7	25	4	3	4	35
m/e	344	381	382	424				
%	3	26	3	6				

IR-Spektrum:



3462 (s), 3170 (m,sh), 3050 (m,br), 2935 (s),
 2910 (m,sh), 2855 (m), 1716 (m), 1688 (vs), 1539 (vs),
 1480 (s), 1453 (m), 1390 (s), 1352 (m), 1319 (m),
 1291 (m), 1278 (m), 1259 (s), 1250 (s), 1230 (vs),
 1208 (s,sh), 1195 (vs), 1188 (vs,sh), 1178 (vs),
 1141 (vs), 1125 (m), 1096 (w), 1032 (vs), 970 (vw),
 962 (vw), 916 (m), 891 (w), 868 (w), 841 (w),

838 (w,sh), 805 (w), 799 (w), 764 (vw,br), 746 (w),
735 (m), 725 (m,sh), 698 (m), 649 (w), 613 (m),
597 (m), 585 (m), 579 (m), 545 (w,sh), 531 (w),
509 (m), 461 (w), 441 (w), 351 (vw), 335 (vw),
310 (vw), 291 (vw), 272 (vw) cm^{-1} .

N-Methyl-N'-nonafluorbutylsulfonyl-harnstoff (43).

Die Reaktionsapparatur entspricht im wesentlichen der des Präparats 38. Der einfache Dimroth-Kühler sollte gegen einen Intensivkühler (-50°C) ausgetauscht und das Reaktionsgefäß auf -40°C (Methanol/ N_2^1) gekühlt werden. CH_3NH_2 (ca. 3 g, 97 mmol) wird im Überschuß durch den vierten Kolbenschliff (aufgesetztes Gaseinleitungsrohr) ins vorgelegte Toluol kondensiert. Anschließend wird mit den 8 g $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCO}$ (25 mmol) wie unter 38 beschrieben, verfahren. Das Aufwärmen auf Raumtemperatur geschieht langsam (u.U. über Nacht) um eine totale Beendigung der Reaktion zu gestatten, bevor größere Mengen CH_3NH_2 in der Gasphase vorliegen. Aufarbeitung wie bei den übrigen Harnstoffen. Farblose Kristalle.

Smp.: 121°C

Ausbeute: 7,2 g (82% d.Th.)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_9\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (356,53)

^{19}F -NMR (in $\text{C}_6\text{F}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1) :

$$\delta(\text{CF}_3) = 80,18 \text{ ppm (t)}$$

$$J(\text{F}, \text{F}) = 10,5 \text{ Hz}$$

$$\delta(\text{CF}_2) = 112,25 \text{ ppm (t)}$$

$$J(\text{F}, \text{F}) = 15 \text{ Hz}$$

$$\delta(\text{CF}_2) = 120,27 \text{ ppm (m)}$$

$$\delta(\text{CF}_2) = 124,92 \text{ ppm (t von m)}$$

$$J(\text{F}, \text{F}) = 15 \text{ Hz}$$

$^1\text{H-NMR}$ (in d_8 -Dioxan):

$$\delta(\text{CH}_3) = 2,61 \text{ ppm (d)}$$

$$J(\text{H}, \text{H}) = 4,4 \text{ Hz}$$

$$\delta(-\text{NH}-\text{CH}_3) = 6,38 \text{ ppm (m, br)}$$

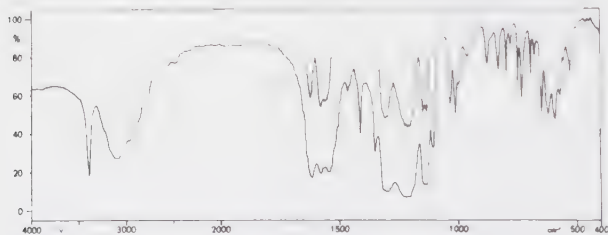
$$\delta(-\text{NH}-\text{SO}_2\text{R}) = 7,49 \text{ ppm}$$

Massenspektrum:

m/e	28	29	30	44	58	59	64	69	73	80
%	7	53	17	3	100	3	8	33	29	7

m/e	100	119	131	137	219	356
%	5	4	6	5	2	1

IR-Spektrum:



3391 (vs), 3100 (s, br), 2960 (s), 1618 (vs), 1579 (vs),
1540 (s), 1503 (m, sh), 1462 (m), 1452 (m, sh), 1411
(s), 1349 (s), 1305 (vs), 1295 (vs), 1210 (vs, br),
1145 (vs), 1131 (vs), 1105 (s), 1031 (m), 1010 (m),
999 (m), 961 (w, br), 878 (m), 860 (w, sh), 830 (m),
796 (m), 779 (w), 749 (m), 731 (m), 691 (m), 678 (w),
648 (m), 591 (m), 570 (m), 552 (m), 529 (m) cm^{-1} .

3.10. Sonstige Verbindungen

Tetrakis(trifluormethylseleno)germanium (44)

In einem 100-ml-Schlenkgefäß mit Schwanzhahn, ausgestattet mit einem Magnetrührstab, werden bei Raumtemperatur 10 g $(\text{CF}_3\text{Se})_2\text{Hg}$ (20 mmol) und 5,84 g GeJ_4 (10 mmol) in 50 ml trockenem CS_2 unter N_2 zusammengegeben. Binnen weniger Minuten zeigt gelbes HgJ_2 den Ablauf der Reaktion an. Man läßt 72 h rühren, filtriert unter N_2 durch eine Umkehrfritte und entfernt das CS_2 langsam im Vakuum. Der schwerflüchtige Rückstand wird durch vorsichtiges Fraktionieren von HgJ_2 getrennt. Man erhält eine schwachgelbe Flüssigkeit.

Ausbeute: 2,6 g (39 % d. Th.)

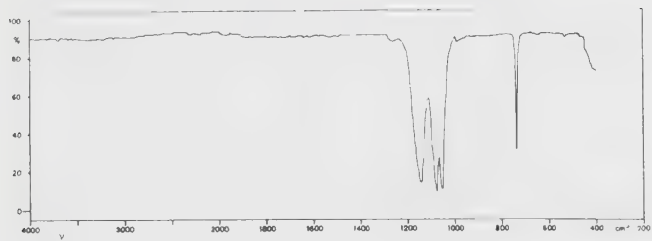
$\text{C}_4\text{F}_{12}\text{GeSe}_4$ (664,47)

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{Se}) = 22,48 \text{ ppm (s)}$

Massenspektrum:

[illegible]

IR-Spektrum:



1265 (vw, br), 1142 (vs), 1078 (vs), 1052 (vs), 991 (vw),
739 (s) cm^{-1} .

Zusammenfassung

Die Zielsetzungen der vorliegenden Arbeit wurden bereits in der Einleitung ausführlich formuliert:

- 1) N-Funktionalisierung des 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrol („TTP“)
- 2) Chlorierung ausgewählter Pyrrol-Derivate mit CF_3S -Substituenten
- 3) Abgrenzung des „aktiven Prinzips“ in einigen biochemisch wirksamen R_fS -Heterocyclen und R_fSO_2 -Harnstoffen durch Synthese von Analogverbindungen
- 5) Zusammenfassung biologischer Testergebnisse und Aufzeichnung allgemeiner Trends

ad 1) Es gelang, am „TTP“ den N-gebundenen Wasserstoff durch CH_3 , CF_3S , CF_3Se , Quecksilber und Silber zu ersetzen sowie Basenaddukte herzustellen. N-Halogen-derivate wurden zwar nicht isoliert, jedoch als relativ instabile Zwischenstufen direkt oder indirekt nachgewiesen. In nahezu allen Substitutionsreaktionen erwies sich die „TTP“-Silber-Verbindung als das geeignete Ausgangsmaterial. Sie zeigte in präparativer Hinsicht die Vorteile der leichten Zugänglichkeit in hoher Ausbeute, der thermischen Stabilität und der Hydrolysebeständigkeit. Durch die geringe Sublimationsneigung im Hochvakuum sind extreme Trocknungs-

verfahren anwendbar, die auch die Darstellung hochgradig hydrolyseempfindlicher Produkte aus dem Silber-salz ermöglichen. Zusammen mit der Darstellung eines Bipyrrrolyls aus besagtem Silberderivat und Jod wurde auf diese Weise der Grundstein zu einer eigenständigen „TTP“-Chemie gelegt, in der dem Heterocyclus die Funktion eines Liganden zukommt. Speziell das Bipyrrrolyl erwies sich als eine hochinteressante Verbindung. ^{19}F -NMR-Daten und eine Röntgenstrukturanalyse zeigten, daß die beiden Pyrrol-Ringe über α -Kohlenstoff-Atome miteinander verknüpft sind und keinen aromatischen Charakter mehr haben. Letzteres gilt auch für die in Lösung durch Homolyse der C-C-Bindung gebildeten freien Radikale, von denen ESR-, ENDOR- und TRIPLE-Spektren aufgenommen wurden, welche die Charakterisierung der Substanz abrundeten. Die ungewöhnliche Struktur des Bipyrrrolyls regt zukünftige Untersuchungen an bekannten Analogsystemen mit Phenyl-Substituenten an, deren Konstitution (N-N'-verknüpft) durch die vorliegende Arbeit in Frage gestellt wird.

N-Metallierung (Hg) und -Methylierung wurden auch an Pyrrol-Derivaten mit weniger als vier CF_3S -Substituenten erfolgreich vorgenommen. Im Falle der Bildung der Hg-Derivate erwies sich die Anwesenheit der

R_f -Gruppen in beiden α -Positionen als eine notwendige Bedingung für einen eindeutigen Reaktionsablauf.

1,2,3,4,5-Pentakis(trifluormethylmercapto)pyrrol zeigte die interessante Eigenschaft, die N-gebundene CF_3S -Gruppe teilweise schon bei Raumtemperatur, gegen azide Protonen auszutauschen. CF_3S -Derivate primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole, Thiole und Amine werden auf diesem Wege gezielt und in oft quantitativer Umsetzung zugänglich. Die Pyrrol-Verbindung erwies sich somit als mildes Sulfonylierungsmittel.

ad 2) Für die gezielte Darstellung von 4-Chlor-2,3,5-tris(trifluormethylmercapto)pyrrol mittels einer Chlorierungsreaktion (SO_2Cl_2/SiO_2) wurde ein Verfahren entwickelt, diese Verbindung, die bisher nur als Nebenprodukt angefallen war, in hohen Ausbeuten zu isolieren. In ähnlicher Weise konnten auch einige andere CF_3S -haltige Pyrrole und N-Methyl-pyrrole umgesetzt werden. Dabei wurde nicht nur Mehrfachchlorierung beobachtet, sondern zum ersten Mal auch ein Beispiel von 1,2-Verschiebungen der CF_3S -Substituenten am Heteroaromaten registriert. Das auf diese Weise gewonnene mechanistische Konzept wurde erfolgreich auf andere, bisher ungeklärte Phänomene angewendet, z.B. die Bildung von 3,4-Bis(trifluormethyl-

mercapto)pyrrol und 2,3,4-Tris(trifluormethylmercapto)pyrrol. Diese Verbindungen waren bisher ebensowenig bekannt wie 3,3',5,5'-Tetrakis(trifluormethylmercapto)-2,2'-oipyrrolyl, das bei Sulfenylierungsreaktionen in sehr geringen Mengen anfiel, dabei aber eindeutig charakterisiert werden konnte.

ad 3) Da entsprechende Untersuchungen bisher ausstanden, wurden Substitutionen mit CF_3SCl auch am Selenophen vorgenommen. Das mono- und das 2,5-disubstituierte Derivat waren relativ problemlos zugänglich. Allerdings gelang es nicht, die vom Thiophen her gewohnten Ausbeuten auch in dieser Serie zu erreichen, was aus theoretischen Gründen nicht verwundert.

ad 4) Da sowohl 2,5-Bis(chlordifluormethylmercapto)-thiophen als auch 2,5-Bis(trifluormethylsulfonyl)thiophen hervorragende Wirkung als Lipidsenker und Anorektika erbracht hatten, wurde versucht, beide Aktivitäten durch die Neusynthese des 2,5-Bis(chlordifluormethylsulfonyl)thiophen zu kombinieren. Die Darstellung der Verbindung gelang ohne Schwierigkeiten, jedoch wies sie der biologische Test als nicht den Erwartungen entsprechend aus.

Von den Sechsring-Heterocyclen hatte das bereits bekannte N,N',N''-Tris(trifluormethylmercapto)-melamin hervorragende Aktivitäten in der Phytomedizin gezeigt.

Als Analoga wurden die $\text{CClF}_2\text{S-}$ und die $\text{CCl}_2\text{FS-}$ -Verbindung dargestellt, deren Wirkung sich jedoch als wesentlich schlechter erwies. Dies erscheint insofern interessant, als hierbei das Kriterium vom Wirkmaximum der $\text{CCl}_2\text{FS-}$ -Verbindung, das für diese Substanzklasse im Pflanzenschutz anerkannt ist, nicht zutraf. Zur Erweiterung des Rahmens der strukturellen Charakteristika wurden ferner 3,5-Bis(trifluormethylmercapto)pyridin, 3-(Trifluormethylmercaptoamino)-1,2,4-triazol und ein $\text{CF}_3\text{S-}$ substituiertes Carbamat dargestellt. Von diesen Verbindungen lagen zum Zeitpunkt des Abschlusses der Arbeit noch keine definitiven Ergebnisse vor.

Das Prinzip der Derivatisierung wurde auch auf die Gruppe der Harnstoff-Verbindungen übertragen, die sich vor allem mit dem Vertreter $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NHC(O)NH}_2$ als sehr hoffnungsvoll bezüglich lipidsenkender und anorexigener Aktivitäten erwies. Eine Verbesserung der Wirkung wurde durch Substitution an der freien NH_2 -Gruppe des $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NHC(O)NH}_2$ (C_6F_5 , C_6H_5 , CF_3S , Furoyl, C_6H_{11} , CH_3) jedoch nicht erreicht, vielmehr war die Toxizität dieser Verbindungen größer als bei der Ausgangssubstanz.

ad 5) Da zum Zeitpunkt der schriftlichen Fixierung der präparativen Ergebnisse eine Fülle an Zahlenma-

terial aus biologischen Testreihen sowohl bezüglich der Verbindungen aus der vorliegenden Arbeit als auch der R_fS -Heterocyclen früherer Untersuchungen vorlag, wurde der Versuch einer Zusammenfassung unternommen. Diese zeigt, daß Thiophen-Derivate, N-Methyl-pyrrol-Verbindungen, perfluorierte Sulfonyl-harnstoffe und R_fS -substituierte Enamine bevorzugt für die Humanmedizin interessant sind, im Pflanzenschutz jedoch allenfalls geringe Wirkungen zeigen. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei den Abkömmlingen des Pyrrols mit freier oder durch Hydrolyse freisetzbarer N-H-Funktion. Derartige Verbindungen erwiesen sich von vornherein für die Verwendung als potentielle Pharmaka als zu toxisch, zeigten jedoch teilweise sehr gute Aktivitäten in der Phytomedizin.

Die Übersicht zwingt zu der abschließenden Feststellung, daß $R_fS(O_2)$ -substituierte Verbindungsklassen (Heterocyclen, Harnstoffe, Enamine) ein allgemein weit überdurchschnittliches Maß an mannigfachen biologischen Aktivitäten zeigen. Ein Problem bei der Konzeption entsprechender Pharmaka konnte mit den Untersuchungen zur Langzeit-Toxizität, die ungünstig ausfielen, aufgezeigt werden.

Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet erscheinen somit als lohnend. Sie sollten sich an systematischer Deri-

vatisierung sowie an Studien betreffend den Metabolismus ausgewählter Mustersubstanzen orientieren, da der Wirkungsmechanismus in vivo nach wie vor im Dunkeln liegt.

Literatur

- 1) M. R. C. Gerstenberger, Dipl.-Arb. Bochum 1976
- 2) V. Hellwig, Dissertation Bochum 1973
- 3) U. Niemann, Dissertation Bochum 1974
- 4) M. R. C. Gerstenberger, A. Haas, unveröffentl.
Ergebnisse
- 5) W. Kortmann, Dipl.-Arb. Bochum 1978
- 6) W. Kortmann, Bochum, priv. Mitteilung
- 7) L. D. Quin, J. G. Bryson, C. G. Moreland, J.A.C.S.
91 (1969), 3308
- 8) N. N. Magdesieva, Adv. Heterocycl. Chem. 12 (1970), 1
- 9) F. Fringuelli, A. Taticchi, J.C.S. Perkin I (1972),
199
- 10) M. M. King, H. J. C. Yeh, G. O. Dudek, Org. Magn.
Res. 8 (1976), 208
- 11) A. Haas, Chemie in unserer Zeit 3 (1969), 16
- 12) J. Kollonitsch, Israel J. Chem. 17 (1978), 53
- 13) E. Klauke, E. Kühle, F. Grewe, Angew. Chem. 76
(1964), 807
- 14) A. Haas, V. Plaß, Chem. Ber. 105 (1972), 2047
- 15) C. F. Hobbs, C. K. McMillin, E. P. Papadopoulos,
C. A. Vander Werf, J.A.C.S. 84 (1962), 43
- 16) A. Treibs, A. Dietl, Ann. Chem. 619 (1958), 80
- 17) A. H. Corwin, Wm. M. Quattlebaum, jr., J.A.C.S.
58 (1936), 1081
- 18) C. U. Zanetti, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22 (1889), 2515

- 19) G. R. Clemo, G. R. Ramage, J.C.S. (1931), 49
- 20) B. Oddo, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43 (1910), 1012
- 21) B. Oddo, Gazz. Chim. Ital. 39 (1909) 1, 649
- 22) A. J. Castro, J. R. Lowell, jr., J. P. Marsh, jr.,
J. Heterocycl. Chem. 1 (1964), 207
- 23) G. P. Bean, J. Heterocycl. Chem. 2 (1965), 473
- 24) G. P. Bean, J.O.C. 32 (1967), 228
- 25) P. S. Skell, G. P. Bean, J.A.C.S. 84 (1962), 4655
- 26) A. J. Castro, J. F. Deck, N. C. Ling, J. P. Marsh,
jr., G. E. Means, J.O.C. 30 (1965), 344
- 27) C. E. Griffin, R. Obrycki, J.O.C. 29 (1964), 3090
- 28) N.-Ch. Wang, H. J. Anderson, Can. J. Chem. 55 (1977),
4103;
- 29) R. G. Pearson, J. Chem. Educ. 45 (1968), 581; 643
- 30) S. A. Shevelev, Russ. Chem. Rev. 39 (1970), 844
- 31) E. V. Dehmlow, Angew. Chem. 86 (1974), 187
- 32) A. Jończyk, M. Makosza, Roczn. Chem. 49 (1975), 1203
- 33) H. Heaney, S. V. Ley, J.C.S. Perkin I (1973), 499
- 34) E. C. Franklin, J. Phys. Chem. 24 (1920), 81
- 35) H. L. Chung, D. G. Tuck, Can. J. Chem. 53 (1975),
3492
- 36) R. A. Jones, Adv. Heterocycl. Chem. 11 (1970), 383
- 37) R. Fessenden, D. F. Crowe, J.O.C. 25 (1960), 598
- 38) D. Quane, S. D. Roberts, J. Organomet. Chem. 108
(1976), 27
- 39) J. G. A. Luijten, G. M. J. van der Kerk, Rec. Trav.
Chim. Pays-Bas 82 (1963), 1181

- 40) D. Tille: Z. Naturforschg. 21 b (1966), 1239
- 41) K. K. Joshi, P. L. Pauson, Proc. Chem. Soc. (1962),
326
- 42) K. K. Joshi, P. L. Pauson, A. R. Quazi, W. H. Stubbs,
J. Organomet. Chem. 1 (1964), 471
- 43) R. B. King, M. B. Bisnette, Inorg. Chem. 3 (1964),
796
- 44) F. Seel, V. Sperber, J. Organomet. Chem. 14 (1968),
405
- 45) Th. Anderson, Ann. Chem. 105 (1858), 335
- 46) A. Haas: „Perfluorhalogenorganoverbindungen der
Hauptgruppenelemente“, Teil 2, S. 38; 44 (Gmelins
Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungs-
werk zur 8. Auflage, Bd. 12, Weinheim 1973)
- 47) K. Seppelt, Chem. Ber. 110 (1977), 1470
- 48) H. J. Emeléus, G. L. Hurst, J.C.S. (1964), 396
- 49) A. Darmadi, Bochum, priv. Mitteilung
- 50) A. Darmadi, Dipl.-Arb. Bochum 1977
- 51) H. Gilman, G. F. Wright, J.A.C.S. 55 (1933), 3302
- 52) G. Yagil, Tetrahedron 23 (1967), 2855
- 53) W. K. McEwen, J.A.C.S. 58 (1936), 1124
- 54) B. Heinz, H. C. Marsmann, U. Niemann, Z. Natur-
forschg. 32 b (1977), 163
- 55) C. Bliefert: „pH-Wert-Berechnungen“, Verlag Chemie,
Weinheim 1978, S. 228
- 56) R. T. Morrison, R. N. Boyd: „Organic Chemistry“

- 2nd Edition, Allyn & Bacon, Boston 1972, S. 1087
- 57) H. Fischer, H. Guggemos, A. Schäfer, Ann. Chem. 540 (1939), 30
- 58) F. Endermann, H. Fischer, Ann. Chem. 538 (1939), 172
- 59) F. Effenberger, G. Eppler, Angew. Chem. 84 (1972), 294; 295
- 60) H. Booth, A. W. Johnson, E. Markham, R. Price, J.C.S. (1959), 1587
- 61) R. Criegee, M. Krieger, Chem. Ber. 98 (1965), 387
- 62) W. Diltz, G. Hurtig, H. Passing, J. Prakt. Chem. [2] 156 (1940), 36
- 63) G. L. Ciamician, P. Silber, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16 (1883), 2388
- 64) E. I. Du Pont de Nemours & Co., S. Andreades, U. S. Pat. 3.081.350 (1961/63); C. A. 59 (1963), 5.024
- 65) A. Haas: „Perfluorhalogenorganoverbindungen der Hauptgruppenelemente“, Teil 1 (Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Bd. 9, Weinheim 1973)
- 66) R. N. Hazeldine, J. M. Kidd, J.C.S. (1955), 2901
- 67) G. Horváth, Á. I. Kiss, Spectrochim. Acta 23 A (1967), 921
- 68) W. J. Middleton, J.O.C. 30 (1965), 1390

- 69) W. J. Middleton, E. G. Howard, W. H. Sharkey,
J.A.C.S. 83 (1961), 2589
- 70) L. Mandell, W. A. Blanchard, J.A.C.S. 79 (1957),
2343; 6198
- 71) R. M. Acheson, J. M. Vernon, J.C.S. (1961), 457
- 72) P. S. Anderson, M. E. Christy, E. L. Engelhardt,
G. F. Lundell, G. C. Ponticello, J. Heterocycl.
Chem. 14 (1977), 213
- 73) A. S. Onishchenko: „Diene Synthesis“, S. 575,
Israel Program for Scientific Translations,
Jerusalem 1964
- 74) H. J. Emeléus, H. Pugh, J.C.S. (1960), 1108
- 75) H. J. Emeléus, D. E. MacDuffie, J.C.S. (1961),
2597
- 76) J. W. Dale, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine,
J.C.S. (1958), 2939
- 77) N. Welcman, H. Regev, J.C.S. (1965), 7511
- 78) H. J. Emeléus, N. Welcman, J.C.S. (1963), 1268
- 79) C. M. Woodard, G. Hughes, A. G. Massey,
J. Organomet. Chem. 112, (1976), 9
- 80) T. Dupuis, C. Duval, Anal. Chim. Acta 4 (1950),
615
- 81) J. Nölting, D. Rein, Z. Physik. Chem. [Frankfurt],
66 (1969), 150
- 82) J. J. Berzelius, Ann. Phys. Chem. [2] 14 (1828),
588

- 83) A. Ladenburg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35 (1902),
2275
- 84) S. de Luca, Compt. Rend. 49 (1858), 214
- 85) K. Schilffarth, H. Zimmermann, Chem. Ber. 98
(1965), 3124
- 86) T. Surles, A. I. Popov, Inorg. Chem. 8 (1969),
2049
- 87) F. A. Cotton, G. Wilkinson: „Anorganische Chemie“,
3. Aufl., Verl. Chemie Weinheim 1974, S. 509
- 88) M. Schmeisser, L. Taglinger, Chem. Ber. 94 (1961);
1533
- 89) R. Kuhn, H. Kainer, Biochem. Biophys. Acta 12
(1953), 325
- 90) H. Zimmermann, H. Baumgärtel, F. Bakke, Angew.
Chem. 73 (1961), 808
- 91) J. Sugita, Nippon Kagaku Zasshi 88 (1967), 659;
C.A. 69 (1968) 10.319 z
- 92) E. Koltai, K. Lempert, Chem. Ber. 107 (1974),
1637
- 93) H.-W. Krause, R. Selke, H. Pracejus, Z. Chem. 16
(1976), 465
- 94) G. M. Davies, P. S. Davies, W. E. Paget, J. M.
Wardleworth, T.H.L. (1976), 795
- 95) N. J. Foulger, B. J. Wakefield, J. A. H. Mac
Bride, J. Chem. Res. S (1977), 124

- 96) K. Takagi, N. Hayama, T. Okamoto, Y. Sakakibara,
S. Oka, Bull. Chem. Soc. Japan 50 (1977), 2741
- 97) P. Karafiloglou, J.-P. Catteau, A. Leblache-
Combiér, H. Ofenberg, J.C.S. Perkin II (1977),
1545
- 98) F. A. Neugebauer, H. Fischer, Z. Naturforschung
32 b (1977), 904
- 99) J. M. Bobbitt, J. P. Willis, Heterocycles 6
(1977), 899
- 100) D. Döpp, H. Weiler, Chem. Ber. 111 (1978), 3806
- 101) K. Praefcke, H. Simon, Z. Naturforschg. 32 b
(1977), 1172
- 102) A. K. Sheinkman, V. N. Kalafat, V. A. Ivanov,
N. A. Klyuev, Khim.Geterotsikl.Soedin.(1977), 385
- 103) R. C. Larock, J. C. Bernhardt, J.O.C. 42 (1977),
1680
- 104) U. Lang, H. Baumgärtel, J. Electroanal. Chem.
Interfacial Electrochem. 78 (1977), 133
- 105) W. Flitsch, W. Schulten, Synthesis (1977), 414
- 106) Y. Tamura, M.-W. Chun, K. Iuoue. J. Minamikawa,
Synthesis (1978), 822
- 107) Y. G. Gaekwad, S. Sethna, J. Indian Chem. Soc.
55 (1978), 794
- 108) N. G. Galakatos, J. E. H. Hancock, O. M. Morgan,
M. R. Roberts, J. K. Wallace, Synthesis (1978),
472

- 109) I. T. Storie, F. Sondheimer, T.H.L. (1978),
4567
- 110) L.-S. Wen, P. Kovacic, Tetrahedron 34 (1978),
2723
- 111) W. P. Neumann, K. Reuter, Chem. Ber. 112 (1979),
936
- 112) W. Flitsch, H. Peeters, W. Schulten, P. Rademacher, Tetrahedron 34 (1978), 2301
- 113) R. Kuhn, H. Kainer, Ann. Chem. 578 (1952), 226
- 114) H. H. Wasserman, A. Liberles, J.A.C.S. 82
(1960), 2086
- 115) S. M. Blinder, M. L. Peller, N. W. Lord, L. C. Aamodt, N. S. Ivanchukov, J. Chem. Phys. 36
(1962), 540
- 116) B. S. Tanaseichuk, S. L. Vlasova, A. N. Sunin, V. E. Gavrilov, J. Org. Chem. USSR 5 (1969),
142
- 117) B. S. Tanaseichuk, S. N. Vlasova, E. N. Morozov, J. Org. Chem. USSR 7 (1971), 1303
- 118) T. Shida, K. Maeda, T. Hayashi, Bull. Chem. Soc. Japan 42 (1969), 3044
- 119) R. A. Allendoerfer, A. S. Pollock, Molec. Phys. 22 (1971), 661
- 120) J. W. Fritz, Diss. Abstr. Int. B 31 (1970), 853
- 121) K. Maeda, A. Chinone, T. Hayashi, Bull. Chem. Soc. Japan 43 (1970), 1431

- 122) M. Gomberg, J.A.C.S. 22 (1900), 757
- 123) M. Gomberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33 (1900),
3150
- 124) H. Lankamp, W. Th. Nauta, C. MacLean T.H.L.
(1968), 249
- 125) A. Haas, K. Schlosser, T.H.L. (1976), 4631
- 126) Houben-Weyl, „Methoden der Organischen Chemie“,
G. Thieme-Verlag Stuttgart 1962, Bd. V/3 S. 503 ff
- 127) G. Mazzara, A. Borgo, Gazz. Chim. Ital. 34 1
(1904), 253; 414
- 128) G. Mazzara, A. Borgo, Gazz. Chim. Ital. 35 1
(1905), 477
- 129) G. Mazzara, A. Borgo, Gazz. Chim. Ital. 35 2
(1905), 19
- 130) G. A. Cordell, J.O.C. 40 (1975), 3161
- 131) J. M. Patterson, Synthesis (1976), 281
- 132) M. Hojo, R. Masuda, Syn. Comm. 5 (1975), 169;
173
- 133) J. Roček, Coll. Czechoslov. Chem. Comm. 19
(1954), 275
- 134) G. M. Badger, R. L. N. Harris, R. A. Jones,
Austr. J. Chem. 17 (1964), 1022
- 135) A. P. Yakubov, N. V. Grigor'eva, L. I. Belen'kii,
J. Org. Chem. USSR 14 (1978), 593
- 136) I. A. Abronin, L. I. Belen'kii, G. M. Zhidomirov,
Ya. L. Gol'dfarb, J. Org. Chem. USSR 14 (1978),
1208

- 137) D. M. Ceacareanu, M. R. C. Gerstenberger, A. Haas,
unveröffentl. Ergebnisse
- 138) L. I. Belen'kii, A. P. Yakubov, Ya. L. Gol'dfarb,
J. Org. Chem. USSR 11 (1975), 412
- 139) A. N. Ivanov, V. A. Kozlov, N. P. Kanyaev, I. S.
Isaev, J. Org. Chem. USSR 13 (1977), 1107
- 140) G. Capozzi, V. Lucchini, G. Modena, F. Rivetti,
J.C.S. Perkin II (1975), 900
- 141) W. Gombler, Bochum, unveröffentl. Ergebnisse
- 142) G. F. Smith, Adv. Heterocycl. Chem. 2 (1963), 287
- 143) T. Q. Minh, L. Christiaens, M. Renson, P. Faller,
Chemica Scr. 9 (1976), 143
- 144) F. P. Mazza, L. Solazzo, Rend. Accad. Sci. Fis.
Mat. (Soc. Nazl. Sci. Napoli 33 (1927), 236;
C.A. 23 (1929), 2417
- 145) H. Sugimoto, S. Umezawa, Bull. Chem. Soc. Japan
11 (1936), 157
- 146) Yu. K. Yur'ev, Zh. Obshch. Khim. 16 (1946), 851;
C.A. 41, 1654 c
- 147) J. M. Read jr., C. T. Mathis, J. H. Goldstein
Spectrochim. Acta 21 (1965), 85
- 148) S. Gronowitz, T. Frejd, A. Moberg-Ogard, L.
Trege, J. Heterocycl. Chem. 13 (1976), 1319
- 149) P. M. Jacobs, M. A. Davis, H. Norton, J. Hetero-
cycl. Chem. 14 (1977), 1115

- 150) E. Sh. Mamedov, S. Kurbanov, R. D. Mishiev, T. N. Shakhtakhtniskii, Otkrytiya Izobret., Prom. Obrazttsy, Tovarnye Znaki 55 (1978), 74; C. A. 89 (1978), 163.400 g
- 151) N. M. Pozdeev, O. B. Akulinin, A. A. Shapkin, N. N. Magdesieva, Dokl. Phys. Chem. 185 (1969), 192
- 152) G. Marino, Adv. Heterocycl. Chem. 13 (1971), 235
- 153) B. Bak, D. Christensen, W. B. Dixon, L. Hansen-Nygaard, J. R. Rastrup-Andersen, M. Schottländer, J. Mol. Spectry. 9 (1962), 124
- 154) B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nygaard, J. Rastrup-Andersen, J. Molec. Spectry. 7 (1961), 58
- 155) R. H. Findlay, J.C.S. Faraday II (1975), 1397
- 156) P. Linda, G. Marino, J.C.S. B (1970), 143
- 157) S. Umezawa, Bull. Chem. Soc. Japan 14 (1939), 155
- 158) S. Gronowitz, I. Johnson, A.-B. Hörnfeldt, Chemica Scr. 3 (1973), 94
- 159) S. Umezawa, Bull. Chem. Soc. Japan 11 (1936), 775
- 160) S. Umezawa, Bull. Chem. Soc. Japan 12 (1937), 4
- 161) S. Gronowitz, priv. Mitteilung
- 161a) J. L. Melles, H. J. Backer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 72 (1953), 491
- 162) K. Okita, S. Kambara, Kôgyô Kagaku Zasshi 59 (1956), 547, C. A. 52 (1958), 3.762 h

- 163) W. P. Trompen, H. O. Huisman, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 85 (1966), 175
- 164) S. Gronowitz, Ark. Kemi 17 (1961), 165
- 165) N. N. Yarovenko, S. P. Motornyi, Zh. Obshch. Khim. 30 (1960), 4066; J. Gen. Chem. USSR 30 (1960), 4029
- 166) C. S. Giam, S. D. Abbott, J.A.C.S. 93 (1971), 1294
- 167) R. Grashey, R. Huisgen, Chem. Ber. 92 (1959), 2641
- 168) D. C. Remy, K. E. Rittle, C. A. Hunt, M. B. Freedman, J.O.C. 41 (1976), 1644
- 169) L. M. Yagupol'skii, N. V. Kondratenko, V. P. Sambur, Synthesis (1975), 721
- 170) Farbenfabriken Bayer AG, W. Behrenz, I. Hammann, E. Kühle, G. Zumach, D.O.S. 2.045.441 (15. 9. 1970)
- 171) Farbenfabriken Bayer AG, W. Behrenz, I. Hammann, B. Homeyer, E. Kühle, P. Siegle, D.O.S. 2.344.175 (1.9.1973)
- 171a) F. Ruff, K. Komoto, N. Furukawa, S. Oae, Tetrahedron 32 (1976), 2763
- 172) J. S. Grossert, R. F. Langler, Can. J. Chem. 55 (1977), 407
- 173) D. M. Williams, J.C.S. (1931), 2783
- 174) H. Borowski, Bochum, priv. Mitteilung
- 175) E. Kühle, E. Klauke, Angew. Chem. 89 (1977), 797

- 176) Velsicol Chem. Corp., S. B. Richter, U. S. Pat.
3.895.061 (1975); C. A. 83 (1975), 114.030 d
- 177) W. H. Daly, H. J. Hölle, F. M. Fouad, J.O.C. 39
(1974), 1600
- 178) F. J. Marshall, M. V. Sigal, jr., J.O.C. 23 (1958),
927
- 179) E. Behrend, Dissertation Bochum 1972
- 180) M. Vongehr, Dissertation Bochum 1978
- 181) A. F. Hollemann, E. Wiberg: „Lehrbuch der anor-
ganischen Chemie“, 71.-80. Auflage, W. de Gruyter
1971
- 182) R. D. Holmes-Smith, S. R. Stobart, Inorg. Chem.
18 (1979), 538
- 183) E. Buddecke: „Grundriß der Biochemie“, W. de Gruy-
ter, Berlin 1971
- 184) F. H. Meyers, E. Jawetz, A. Goldfien: „Lehrbuch
der Pharmakologie“, Springer-Verl., Berlin 1975
- 184a) Ya. L. Gol'dfarb, M. A. Kalik, M. L. Kirmalova,
Zh. Obshch. Khim. 29 (1959), 2034; C.A. 54 (1960)
8.775 h
- 185) W. Forth, D. Henschler, W. Rummel: „Allgemeine
und spezielle Pharmakologie und Toxikologie“,
B.I.-Wissenschaftsverlag, Mannheim 1977
- 185a) Ya. L. Gol'dfarb, M. A. Kalik, M. L. Kirmalova,
Zh. Obshch. Khim. 29 (1959), 3631; C.A. 54
(1960), 19.638 e

- 186) E. Heftmann: „Steroid Biochemistry“, Acad. Press,
New York, 1970
- 187) E. S. West, W. R. Todd, H. S. Mason, J. T. Van
Bruggen: „Textbook of Biochemistry“, Macmillan,
London, 1970; S. 161
- 188) L. F. Fieser, M. Fieser: „Steroide“, Verl. Che-
mie, Weinheim, 1961
- 189) H. A. Harper: „Review of Phisiological Chemistry“,
Lange Medical Publications, Los Altos, California,
1971
- 190) R. Wegler: „Chemie der Pflanzenschutz- und Schäd-
lingsbekämpfungsmittel“, Bd. I,II und IV, Sprin-
ger-Verl., Berlin, 1970
- 191) H. H. Cramer: „Pflanzenschutz und Welternte“,
Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer 20 (1967), 523
- 192) J. Ashida, Ann. Rev. Phytopathology 3 (1965), 153
- 193) W. T. Schroeder, R. Provvidenti, Plant. Dis. Rep.
53 (1969), 271
- 194) G. Unterstenhöfer, Höfchen-Briefe 13 (1960), 141
- 195) G. Unterstenhöfer, Höfchen-Briefe 14 (1961), 1
- 196) C. A. Edwards, Residue Rev. 13 (1966), 83
- 197) A. Millardet, W. Gayon, J. Agr. Prat. 49 (1885),
513; 707
- 198) K. J. Bent, Endeavour 28 (1969), 129
- 199) Farbenfabriken Bayer AG, E. Klauke, E. Kühle,
F. Grewe, H. Kaspers, D.A.S. 1.193.498 (4. 11. 60/
26. 5. 65)

- 200) G. P. Clemons, H. D. Sisler, *Phytopathology* 59
(1969), 1775
- 201) D. Gottlieb, P. P. Shaw, *Ann. Rev. Phytopathology*
11 (1973), 371
- 202) H. H. Dittrich, O. G. Issinger, *Z. Pflanzenkrankh.*
Pflanzensch. 76 (1969), 651
- 203) R. J. Lukens, H. D. Sisler, *Phytopathology* 48
(1958), 235
- 204) H. W. Schmidt, *Zbl. Path.* 88 (1952), 409
- 205) G. Unterstenhöfer, H. Frehse, *Pflanzenschutz-*
Nachrichten Bayer 16 (1963), 165
- 206) Farbenfabriken Bayer AG, R. Heiß, E. Böcker, W.
Behrenz, G. Unterstenhöfer, *Belg. Pat.* 649.260
(25. 6. 1964/15. 12. 1964)
- 207) Fisons Pest Control Ltd., D. E. Burton, A. J.
Lambie, G. T. Newbold, A. Percival, J. R. Senciall,
E. Pat. 1.104.936 (27. 5. 1964/6. 5. 1968)
- 208) K. H. Büchel, W. Draber, A. Trebst, E. Pistorius,
Z. Naturforsch. 21 b (1966), 243
- 209) G. R. A. Brandt, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine,
J.C.S. (1952), 2549
- 210) S. N. Nabi, N. Sheppard, *J.C.S.* (1959), 3439
- 211) V. F. Kulik, Yu. P. Egorov, M. S. Marenets, L. M.
Yagupol'skii, *Zh. Strukt. Khim.* 4 (1963), 541;
C. A. 59 (1963), 12.307 b
- 212) A. Haas, W. Hinsch, *Chem. Ber.* 105 (1972), 2047
- 213) A. Haas, D. Y. Oh, *Chem. Ber.* 100 (1967), 480

- 214) H. Kloosterziel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 80
(1961), 1234
- 215) A. Haas, R. Lorenz, Chem. Ber. 105 (1972), 3161
- 216) J. A. A. Ketelaar, W. Vedder, Rec. Trav. Chim.
Pays-Bas 74 (1955), 1482
- 217) C. J. Marsden, J. Fluorine Chem. 5 (1975), 401
- 217a) R. A. Jones, Austr. J. Chem. 19 (1966), 289
- 218) B. Koch, Dissertation Bochum 1975
- 218a) R. A. Jones, Spectrochim. Acta 23 A (1967), 2211
- 219) R. A. Jones, Austr. J. Chem. 16 (1963), 93
- 220) M. J. S. Dewar, G. P. Ford, J.A.C.S. 99 (1977),
1685
- 221) P. Mirone, V. Lorenzelli, Ann. chim. (Rome) 49
(1959), 59; C.A. 53 (1959), 12.835 f
- 222) M. Scrocco, R. Nicolaus, Atti accad. nazl. Lincei
Rend., Classe sci. fis., mat. e nat. 22 (1957),
311; C. A. 52 (1958), 50 h
- 223) M. Scrocco, L. Caglioti, V. Caglioti, Atti accad.
nazl. Lincei Rend., Classe sci. fis., mat. e nat.
24 (1958), 316; C. A. 52 (1958), 19.446 e
- 224) P. Mirone, V. Lorenzelli, Ann. chim. (Rome) 48
(1958), 72; C. A. 52 (1958), 9.767 g
- 225) R. Cataliotti, G. Paliani, Can. J. Chem. 54 (1976),
2451
- 226) R. Joeckle, E. Lemperle, R. Mecke, Z. Naturforschg.
22 a (1967), 395

- 227) A. Kreutzberger, P. A. Kalter, J. Phys. Chem. 65
(1961), 624
- 228) P. Mirone, Gazz. Chim. Ital. 86 (1956), 165
- 229) L. J. Bellamy: „Ultraschall-Spektrum und chemische
Konstitution“, Dr. D. Steinkopff, Darmstadt (1966)
- 230) H. Siebert: „Anwendungen der Schwingungsspektrosko-
pie in der Anorg. Chemie“, Springer Berlin 1966
- 231) H. Bürger, G. Pawelke, A. Haas, H. Willner, A. J.
Downs: Spectrochim. Acta 34 A (1978), 287
- 232) L. J. Bellamy, R. L. Williams, J.C.S. (1957), 863
- 233) E. A. Robinson, Can. J. Chem. 39 (1961), 247
- 234) F. K. Butcher, J. Charalambous, M. J. Frazer,
W. Gerrard, Spectrochim. Acta 23 A (1967), 2399
- 235) L. J. Bellamy: „The Infrared Spectra of Complex
Molecules“, Methuen, London 1959
- 236) J. Köhler, Bochum, persönl. Mitteilung
- 237) J. A. Faniran, H. F. Shurvell, Spectrochim. Acta
31 A (1975), 1127
- 238) J. H. S. Green, J. D. Harrison, Spectrochim.
Acta 33 A (1977), 843
- 239) K. E. Schulte, A. Kreutzberger, G. Bohn, Chem.
Ber. 97 (1964), 3263
- 240) N. A. Chumakovskii, V. M. Tatevskii, Yu. K. Yur'ev,
Opt. i Spektroskopiya 6 (1959), 45; C.A. 53
(1959), 7764 b

- 241) H. Gerding, G. Milazzo, H. H. Rossmark, Rec. Trav.
Chim. P.-B. 72 (1953). 957
- 242) W. Otting, Chem. Ber. 89 (1956), 2887
- 243) A. Weissberger: „The Chemistry of Heterocyclic
Compounds" Wiley-Interscience, New York 1960;
Bd. 14, S. 11
- 244) N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley:
„Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York 1964, S. 234
- 245) H. Bayreuther, A. Haas, Chem. Ber. 106 (1973), 1418
- 246) A. Haas, W. Klug, Chem. Ber. 101, (1968), 2609
- 247) J. F. Harris jr., J.O.C. 32 (1967), 2063
- 248) A. Haas, W. Klug, H. Marsmann, Chem. Ber. 105
(1972), 820
- 249) A. Haas, W. Hinsch, Chem. Ber. 104 (1971), 1855
- 250) A. Haas, W. Hinsch, Chem. Ber. 105 (1972), 1768
- 251) A. Haas, W. Klug, Chem. Ber. 101 (1968), 2617
- 252) H. J. Emeléus, A. Haas, J.C.S. (1963), 1272
- 253) A. Haas, P. Schott, Chem. Ber. 99 (1966), 3103
- 254) P. Gielow, A. Haas, Z. anorg. allg. Chem. 394
(1972), 53
- 255) P. Gielow, A. Haas, Chemiker-Ztg. 95 (1971), 423
- 256) P. Gielow, A. Haas, Chemiker-Ztg. 95 (1971), 1010
- 257) E.W. Lawless, Inorg. Chem. 9 (1970), 2796
- 258) E. Behrend, A. Haas, Chemiker-Ztg. 94 (1970), 569
- 259) E. Behrend, A. Haas, Chemiker-Ztg. 95 (1971), 1009

- 260) M. Kaschani-Motlagh, Dissertation Bochum 1977
- 261) H. Günther: „NMR-Spektroskopie“, G. Thieme, Stuttgart 1973
- 262) A. Haas: „ New Pathways in Inorganic Chemistry“
Cambridge Press 1968
- 263) I. J. Lawrenson, J.C.S. (1965), 1117
- 264) B. Wrackmeyer, H. Nöth, Chem. Ber. 109 (1976),
1075
- 265) E. A. V. Ebsworth, H. J. Emeléus, N. Welcman,
J.C.S. (1962), 2290
- 266) M.-L. Josien, P. Pineau, M. Paty, N. Fuson,
J. Chem. Phys. 24 (1956), 1261
- 267) R. J. Abraham, H. J. Bernstein, Canad. J. Chem.
37 (1959), 1056
- 268) J. Ronayne, D. H. Williams, J.C.S., B (1967), 805
- 269) G. F. Katekar, A. G. Moritz, Austr. J. Chem. 22
(1969), 1199
- 270) R. H. Kemp, W. A. Thomas, M. Gordon, C. E. Griffin,
J.C.S., B (1969), 527
- 271) H. Fukui, S. Shimokawa, J. Sohma, Mol. Phys. 18
(1970), 217
- 272) R. E. Kagarise, J.A.C.S. 77 (1955), 1377
- 273) A. Blaschette, A. Haas, W. Klug, Monatsh. Chem.
101 (1970), 1089
- 274) H. E. Zieger, J. D. Roberts, J.C.C. 34 (1969),
2826

- 275) Sadtler Standard NMR Spectra, U.S.A. 1976
- 276) D. H. Williams, I. Fleming: „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, Thieme-Verlag, Stuttgart 1968
- 277) M. P. Simonnin, M. J. Pouet, J. M. Cense, C. Paulmier, Org. Magn. Res. 8 (1976), 508
- 278) V. J. Kowalewski, D. G. de Kowalewski, J. Chem. Phys. 36 (1962), 266
- 279) W. Brügel, Z. Elektrochem. 66 (1962), 159
- 280) J. E. Bloor, D. L. Breen, J.A.C.S. 89 (1967), 6835
- 281) T. Sone, K. Fujieda, K. Takahashi, Org. Magn. Res. 7 (1975), 572
- 282) E. Lippmaa, M. Mägi, S. S. Novikov, L. I. Khmel'nitski, A. S. Prihodko, O. V. Lebedev, L. V. Epishina, Org. Magn. Res. 4 (1972), 153
- 283) I. I. M. Schuster, J. Magn. Res. 17 (1975), 104
- 284) W. Gombler, Bochum, priv. Mitteilung
- 285) W. Adam, A. Grimison, G. Rodriguez, Tetrahedron 23 (1967), 2513
- 286) J. H. Goldstein, G. S. Reddy, J. Chem. Phys. 36 (1962), 2644
- 287) T. F. Page, T. Alger, D. M. Grant, J.A.C.S. 87 (1965), 5333
- 288) S. Gronowitz, I. Johnson, A.-B. Hörnfeldt,

- Chemica Scr. 7 (1975), 76
- 289) D. M. Grant, B. V. Cheney, J.A.C.S. 89 (1967),
5315
- 290) S. Gronowitz, I. Johnson, A.-B. Hörnfeldt,
Chemica Scr. 7 (1975), 111
- 291) J. B. Stothers: „Carbon-13-NMR Spectroscopy“,
Academic Press, New York 1972
- 292) F. J. Weigert, J. D. Roberts, J.A.C.S. 90 (1968),
3543
- 293) L. F. Johnson, W. C. Jankowski: „Carbon-13-NMR
Spectra“, Wiley-Interscience, New York 1972
- 294) P. C. Lauterbur, J. Chem. Phys. 43 (1965), 360
- 295) G. Spiteller, Adv. Heterocycl. Chem. 7 (1966),
301
- 296) G. Spiteller, in: A. R. Katritzky: „Physical
Methods in Heterocyclic Chemistry“ Vol. III,
S. 223, Academic Press, New York 1971
- 297) A. L. Jennings jr., J. E. Boggs, J.C.C. 29 (1964),
2065
- 298) H. Budzikiewicz, C. Djerassi, A. H. Jackson,
G. W. Kenner, D. J. Newman, J. M. Wilson,
J.C.S. (1964), 1949
- 299) A. M. Duffield, R. Beugelmans, H. Budzikiewicz,
D. A. Lightner, D. H. Williams, C. Djerassi,
J.A.C.S. 87 (1965), 805

- 300) A. H. Jackson, G. W. Kenner, H. Budzikiewicz,
C. Djerassi, J. M. Wilson, *Tetrahedron* 23 (1967),
603
- 301) J. Boersma, F. J. A. des Tombe, F. Weijers,
G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* 124
(1977), 229
- 302) H. K. Hofstee, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk,
J. Organomet. Chem. 168 (1978), 241
- 303) H. Budzikiewicz, C. Dejerassi, D. H. Williams:
„Interpretation of Mass Spectra of Organic Com-
pounds“, Holden Day, San Francisco 1965
- 304) G. Spiteller, in: H. Kienitz: „Massenspektrome-
trie“, S. 486, Verlag Chemie, Weinheim 1968
- 305) J. Helmbrecht, Dissertation Bochum 1973
- 306) K. Scheffler, H. B. Stegmann: „Elektronenspin-
resonanz“, Springer-Verlag, Heidelberg 1970
- 307) F. Gerson: „Hochauflösende ESR-Spektroskopie“,
Verlag Chemie, Weinheim 1967
- 308) B. Kirste, H. Kurreck, K. Schubert, T.H.L. (1978),
777
- 309) R. Biehl, K. Hinrichs, H. Kurreck, W. Lubitz,
U. Mennenga, K. Roth, *J.A.C.S.* 99 (1977), 4278
- 310) R. Biehl, Ch. Hass, H. Kurreck, W. Lubitz,
S. Oestreich, *Tetrahedron* 34 (1978), 419
- 311) W. Lubitz, Dissertation Berlin 1977

- 312) R. Biehl, M. Plato, K. Möbius, J. Chem. Phys. 63 (1975), 3515
- 313) A. D. Mc Lachlan, Molec. Phys. 3 (1960), 233
- 314) D. J. Brauer, Acta Cryst.; im Druck
- 315) J. S. Ricci, I. Bernal, J.A.C.S. 91 (1969), 4078
- 316) J. C. Abrahams, Quert. Rev. (London), 10 (1956), 407
- 317) G. A. Jeffrey, R. Shiono, Acta Cryst. 12 (1959), 447
- 318) I. L. Karle, J. A. Estlin, K. Britts, Acta Cryst. 22 (1967), 273
- 319a) B. Bak, D. Christensen, L. Hansen, J. Rastrup-Andersen, J. Chem. Phys. 24 (1956), 720
- 319) L. V. Vilkov, P. A. Akishin, V. M. Presnyakova, Zk. Strukt. Khim. 3 (1962), 5; J. Struct. Chem. USSR 3 (1962), 3
- 320) C. W. Tullock, D. D. Coffman, J.O.C. 25 (1960), 2016
- 321) A. Haas, unveröffentlichte Ergebnisse
- 322) M. Barnhusen, Staatsexamen Bochum 1974
- 323) N. N. Yarovenko, V. N. Shemania, G. B. Gazieva, Zh. Obshch. Khim. 29 (1959), 942; J. Gen. Chem. USSR 29 (1959), 924
- 324) G. L. Ciamician, Dennstedt, Gazz. Chim. Ital. 11 (1881), 293

- 325) A. Haas, M. E. Peach, P. Schott, Angew. Chem. 77
(1965), 458
- 326) A. Haas, P. Schott, Chem. Ber. 101 (1968), 3407
- 327) D. Jerchel, E. Bauer, Angew. Chem. 68 (1956), 61

Lebenslauf

Ich, Michael Rudolf Christian Gerstenberger, wurde am 5. 8. 1952 als Sohn des Studiendirektors Rudolf Gerstenberger und seiner Frau Meta, geb. Weidemann, in München geboren.

Von 1959 bis 1963 besuchte ich die Volksschule, zunächst in Düsseldorf, später in Oberhausen (Rheinl.). Dort absolvierte ich von 1963 bis 1971 das Novalis-Gymnasium, das ich mit dem Abitur verließ.

Im September 1971 immatrikulierte ich mich an der Ruhruniversität Bochum für das Fach Chemie. Im Frühjahr und Herbst 1973 legte ich dort die Diplomprüfung, im Frühling und Herbst 1975 die Diplomhauptprüfung ab.

Seit dem Abschluß meiner Diplomarbeit im Herbst 1976 bin ich Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle. In deren Rahmen organisiere ich u.a. die Vertiefungsausbildung am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II in Bochum und befasse mich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit.

Am 28. 3. 1977 heiratete ich die Studienreferendarin Brigitte Heinz.

